



PRINCIPES

DE CHIMIE

DU MÊME AUTEUR

—

APPLICATION DE L'ANALYSE CHIMIQUE A LA TOXICOLOGIE. Paris, 1859. 1 vol. in-4° de 327 pages, avec 4 tableaux d'analyse.
Thèse de doctorat. (*Epuisée.*)

DE L'ALLOTROPIE ET DE L'ISOMÉRIE. Paris, 1860. In-8° de 98 p. . 2 fr. 50

DES SUCRES. Paris, 1863. 1 vol. in-8° de 80 pages. . . . . 1 fr. 50
Thèses de concours d'agrégation.

MANUEL DE TOXICOLOGIE. Paris, 1867. 1 vol. in-18 de 500 pages avec figures dans le texte.

MANUEL DE THÉRAPEUTIQUE ET DE MATIÈRE MÉDICALE. Paris, 1867. 1 vol. in-18 de 700 pages.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

PRINCIPES
DE CHIMIE

FONDÉE

SUR LES THÉORIES MODERNES

PAR

A. NAQUET

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
EX-PROFESSEUR A L'INSTITUT TECHNIQUE DE PALERME
MEMBRE DU CONSEIL DE PERFECTIONNEMENT DE PALERME

DEUXIÈME ÉDITION
REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

TOME PREMIER

PARIS
F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR
24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

1867

PRÉFACE

DE LA PREMIÈRE ÉDITION

Depuis dix ans environ, la chimie est entrée dans une phase nouvelle. Les progrès de chaque jour lui ont imprimé des modifications profondes, et elle est caractérisée aujourd'hui par ce travail de synthèse générale qui, de la coordination des phénomènes, dégage les lois et fonde une théorie.

En 1855, Gerhardt ouvrit largement cette voie par la publication de son admirable traité de chimie organique.

En même temps qu'il systématisait les connaissances de son époque, d'autres travailleurs non moins infatigables, MM. Wurtz, Cannizzaro, Hofmann, Willamson et beaucoup d'autres, aussi fervents, apportaient le contingent de leur activité.

Parfois, il est vrai, leurs découvertes entraînaient d'importantes modifications au plan primitif de l'édifice, mais on peut affirmer que les idées de Gerhardt n'étaient point entamées en ce qu'elles avaient de fécond, d'essentiel, et de logiquement conçu.

De cette série de travaux est sorti un ensemble de théories sur lesquelles repose aujourd'hui la science chimique.

Ces théories sont professées à peu près partout : en Allemagne, en Angleterre, en Italie. En France, où pourtant elles ont pris naissance, on n'en parle pas encore.

La plupart des chimistes reconnaissent qu'il est temps de mettre un terme à un système d'étude essentiellement rétrograde et faux ; mais ils hésitent, en songeant au peu de secours que leur enseignement oral trouverait dans la foule

des ouvrages élémentaires de chimie qui, avec la notation ancienne, propagent encore des idées surannées.

Si les considérations que nous exposons ici n'amenaient pas naturellement sous notre plume le nom de M. Wurtz, la vive sympathie qui nous attache à sa personne et surtout notre estime pour son caractère et les puissantes facultés de son esprit, suffiraient pour nous dicter l'éloge des belles *Leçons de philosophie chimique* qu'il vient de publier.

Ce livre est une date : c'est la chimie faisant une halte au milieu de ses conquêtes et reposant ses regards tantôt sur les chemins parcourus, tantôt sur les horizons à atteindre.

Mais un livre qui présente une science sous des points de vue aussi élevés, ne saurait convenir à ceux qui recherchent une initiation à cette science.

Les sommets intellectuels ne s'atteignent pas d'un coup d'aile; des stations inférieures sont nécessaires, et l'ouvrage que nous offrons au public n'a que la prétention d'être un point de départ.

Bien qu'élémentaire, il expose les théories modernes et contient les indications indispensables pour servir de guide à ceux qui veulent s'élever vers les régions supérieures de la chimie.

La partie descriptive en paraîtra peut-être trop abrégée, si on la compare aux développements théoriques qu'on y trouve. Telle qu'elle est, elle suffit cependant aux élèves et dépasse même de beaucoup le cadre ordinaire de leurs études.

Nous nous sommes demandé dans le début s'il ne vaudrait pas mieux la restreindre plus encore, et la borner aux applications de la chimie à la médecine, faire en un mot une chimie médicale; mais nous avons cru devoir abandonner ce premier projet. Les médecins n'auront une idée réelle des parties de la chimie qui leur sont directement utiles que lorsqu'ils se résigneront à étudier cette science dans son ensemble. Nous avons espéré obtenir ce résultat en mettant autant que possible la chimie à leur portée sous un petit nombre de pages, et notre titre d'agrégé à la Faculté de

médecine de Paris nous autorise à penser que notre livre deviendra un ouvrage classique pour la jeunesse médicale.

Selon nous, les étudiants s'engagent dans une fausse voie lorsqu'ils négligent la connaissance des lois pour s'attacher simplement à la notion matérielle d'une foule de faits dont ils surchargent inutilement leur mémoire. Les ouvrages spéciaux, d'ailleurs, sont à leur portée lorqu'ils veulent aborder la pratique; et le premier élément d'une manipulation sérieuse consiste dans un jugement assaini par une doctrine positive qui apprenne à ménager les tâtonnements et à se rendre compte des imprévus. Nous sommes cependant loin de prétendre que l'étudiant doive se limiter à la philosophie chimique et ignorer absolument les propriétés des corps. Seulement, ici encore, nous sortons des sentiers battus. On a l'habitude d'étudier isolément les caractères des divers corps, et l'on remarque à peine les caractères de groupe. Nous ferons l'inverse. Ainsi, en chimie organique, au lieu de passer successivement en revue les divers alcools, nous donnerons les caractères du groupe alcool, que nous ferons suivre du nom et des formules des corps qui le composent. Il sera ensuite facile à l'élève d'appliquer à chacun d'eux les propriétés générales qui appartiennent à tous.

Cette méthode ne nous empêchera pas, du reste, de signaler, dans un paragraphe spécial, venant après chaque groupe, le nom, les propriétés utiles et les modes usuels de préparation des corps les plus employés que ces divers groupes renferment.

L'élève n'ayant, de cette manière, qu'à retenir quelques séries de propriétés au lieu d'en retenir un nombre considérable, les conservera plus fidèlement dans sa mémoire.

Ce procédé nous a toujours réussi dans l'enseignement particulier, nous réussira-t-il encore dans cet ouvrage? Nous l'espérons, et c'est avec confiance que nous livrons notre travail au public, qui appréciera en dernier ressort.

Novembre 1864.

PRÉFACE

DE LA DEUXIÈME ÉDITION

Les espérances que nous avions conçues lors de notre première édition se sont complétement réalisées : en moins de deux ans cette édition a été épuisée. Encouragé par ce premier succès, nous publions cette deuxième édition considérablement revue, corrigée et augmentée.

On y trouvera une discussion plus complète et plus détaillée des questions qui divisent encore les chimistes. En outre, la partie descriptive, que nous avions dû restreindre beaucoup dans la première édition, a reçu des développements considérables, de manière à répondre complétement aux programmes de tous les examens.

Après la révolution dans l'enseignement qui s'est faite à la Faculté de médecine, où M. Wurtz professe aujourd'hui les nouvelles idées, nous pensons que cette édition, plus encore que la précédente, répond à un besoin.

Nous avons fait d'ailleurs tous nos efforts pour rendre très-claires les démonstrations théoriques aussi bien que l'exposé des faits ; nous nous sommes surtout attachés pour cela à n'employer jamais aucune expression qui n'eût été déjà définie et expliquée ; à suivre, en un mot, l'ordre logique que l'on suit dans les sciences mathématiques.

Novembre 1866.

PRINCIPES
DE CHIMIE
FONDÉE SUR LES THÉORIES MODERNES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Si nous jetons les yeux sur ce qui nous environne, nous sommes frappés par la vue d'une multitude d'objets d'une diversité infinie. Tous ces objets, quels qu'ils soient, ont reçu le nom générique de corps. Ainsi, le soleil, la terre, la chaise sur laquelle je suis assis, la plûme avec laquelle je trace ces lignes, sont des corps.

Ce qui constitue les corps s'appelle matière ou substance. D'une manière générale on peut dire que la matière est tout ce qui frappe nos sens, et d'une manière plus scientifique, que la matière est tout ce qui jouit des caractères qui sont communs à tous les corps. A proprement parler, la matière est une abstraction ; phénoménalement, il n'y a que des corps.

Les corps ne sont point formés d'une substance partout continue à elle-même. Comme le démontrent leur porosité, leur faculté d'augmenter ou de diminuer de volume sous certaines influences, et même de changer d'état, ils sont constitués par une agrégation de petites masses nommées molécules, placées à une certaine distance les unes des autres, et maintenues en équilibre par le jeu des attractions et des répulsions qui s'exercent entre elles.

Ces molécules ne sont point la dernière limite à laquelle on puisse parvenir dans la division de la matière. En faisant agir d'autres

forces on peut, dans la plupart des cas, les diviser elles-mêmes en masses plus petites, qui prennent le nom d'atomes.

Dans certains cas exceptionnels elles ne sont pas divisibles. On dit alors que les corps auxquels elles appartiennent ont un atome et une molécule qui se confondent.

L'ensemble de tous les corps qui existent a reçu le nom de nature, et l'étude de la nature s'appelle philosophie naturelle.

Dans la philosophie naturelle on doit faire d'abord deux grandes divisions.

Certaines sciences étudient les corps vivants, surtout en tant que vivants, c'est-à-dire y recherchent les lois de la vie en laissant de côté les propriétés qu'ils ont de communes avec les corps bruts: lorsqu'elles s'occupent des corps bruts, elles n'étudient que leur manière d'être dans la nature, leurs propriétés extérieures, sans s'occuper des modifications que ces propriétés peuvent subir sous l'influence de tels ou tels agents. D'autres sciences, au contraire, en étudiant les corps bruts, recherchent et leurs propriétés extérieures et les modifications que nous pouvons leur imprimer à l'aide des agents dont nous disposons. Elles ne s'occupent pas des êtres vivants, ou, du moins, ne les étudient qu'au point de vue des propriétés communes à eux et aux corps bruts.

On donne le nom de sciences naturelles proprement dites ou d'histoire naturelle aux premières de ces sciences, et l'on réserve aux secondes le nom de sciences physiques.

Les sciences physiques contiennent deux sciences distinctes : la physique et la chimie.

La physique étudie les corps au point de vue de leurs propriétés et des actions qu'ils exercent les uns sur les autres, en tant que ces actions n'intéressent pas leur constitution intime.

La chimie, au contraire, s'occupe des propriétés des corps et des actions qu'ils exercent les uns sur les autres, en tant que ces actions touchent à leur constitution intime.

Cette définition de la physique et de la chimie, qui, à quelques modifications près dans la forme, est celle qu'on trouve dans tous les ouvrages, est incomplète. Après avoir dit que les phénomènes chimiques touchent à la constitution intime des corps, et les phénomènes physiques, non, il reste à définir ce que l'on entend par constitution intime.

On dit que les corps ne sont pas modifiés dans leur constitution

intime lorsque les phénomènes dont ils sont le siége se passent entre leurs molécules sans que ces dernières subissent d'altération, ni dans le nombre des atomes qui les composent, ni dans la distance respective de ces atomes, ni dans leur mode de groupement, ni dans leur nature.

On dit, au contraire, d'un corps qu'il est modifié dans sa constitution intime lorsque sa molécule est altérée dans la nature, le nombre, la distance ou le mode de groupement des atomes qu'elles contient.

Ainsi : tous les phénomènes dans lesquels la molécule reste intacte sont du domaine de la physique; tous ceux, au contraire, dans lesquels la molécule est plus ou moins modifiée, appartiennent au domaine de la chimie.

Pour rendre cette définition tout à fait claire, donnons un exemple de ces deux ordres de phénomènes.

Si l'on prend du fer doux et qu'on le soumette à l'action d'un courant électrique, le fer acquiert toutes les propriétés d'un aimant. Interrompt-on le courant, le métal reprend toutes ses propriétés premières. Ses molécules n'ont subi aucune altération; la modification observée pendant un instant n'a point porté sur sa constitution intime : c'est un phénomène physique.

Que, par contre, on chauffe un morceau de phosphore à l'abri de l'air, pendant un temps suffisant et à une température de 240° environ; de jaunâtre, transparent, très-inflammable et soluble dans certains dissolvants qu'il était, il devient rouge, opaque, moins facilement inflammable et insoluble dans les mêmes dissolvants. Il conserve ces nouveaux caractères après complet refroidissement. La modification opérée sous l'influence de la chaleur porte sur sa constitution intime. Le phénomène est un phénomène chimique.

En chimie, on range les corps en deux grandes classes : les corps simples et les corps composés.

Les corps simples sont ceux desquels on n'a pu jusqu'à nos jours retirer qu'une seule et même espèce de matière.

Les corps composés sont ceux dans lesquels on est parvenu à mettre en évidence plusieurs substances jouissant de propriétés différentes. La notion de corps simple n'a rien d'absolu : tels, envisagés comme simples aujourd'hui, pourront être considérés comme composés demain.

Parmi les corps composés, il en est qui sont de simples mélanges, d'autres qui résultent d'une combinaison définie. On les distingue par deux caractères principaux :

1° Dans les mélanges, chaque élément peut être dans une proportion quelconque vis-à-vis des autres. Dans les composés qui résultent d'une combinaison, cette proportion est constante, définie.

2° Dans les mélanges, tous les éléments conservent les propriétés qui leur sont propres; dans les composés qui résultent d'une combinaison, chaque élément perd les propriétés qui le caractérisent pour en acquérir de nouvelles communes à tous. On a véritablement un corps nouveau; ainsi :

Le soufre est soluble dans le sulfure de carbone, et le fer est attirable à l'aimant. Qu'on mêle du fer et du soufre réduits en poudre, fer et soufre auront conservé leurs propriétés ; on pourra retirer le fer à l'aide d'un aimant, et le soufre, en le dissolvant dans le sulfure de carbone.

Vient-on à chauffer la poussière précédente, une action chimique intervient; la masse prend une couleur noire, et des propriétés nouvelles s'y manifestent : elle n'est plus attirable à l'aimant comme le fer, ni soluble dans le sulfure de carbone, comme le soufre. Avant d'avoir fait agir la chaleur, on avait un simple mélange; on a maintenant une combinaison définie.

Lorsqu'une combinaison se produit, certains phénomènes en avertissent l'observateur : il y a toujours, dans ce cas, dégagement de chaleur et développement d'électricité, quelquefois production de lumière, souvent contraction de la masse.

La production des combinaisons est favorisée par la chaleur, la lumière, l'électricité, l'état naissant, la force catalytique, la masse et certaine propriété élective en vertu de laquelle un corps donné se combine avec un second corps plus facilement qu'il ne se combinerait avec un autre.

1° **Chaleur**. Dans l'action qu'exerce la chaleur sur le mélange de fer et de soufre, nous avons déjà vu comment intervient cet agent.

2° **Lumière**. La lumière intervient aussi très-souvent. C'est ainsi qu'un rayon violet suffit pour déterminer la combinaison subite du chlore et de l'hydrogène, laquelle ne se fait pas dans l'obscurité absolue.

3° **Électricité.** Ce fluide a une action qui n'est plus douteuse. Elle a été démontrée d'une manière éclatante par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène réalisée par M. Berthelot. Cette combinaison, qui ne se faisait à aucune température en dehors de l'action électrique, s'est faite facilement sous l'influence d'un fort courant.

4° **État naissant.** On entend par ce mot l'état dans lequel se trouvent les corps au moment où ils sortent d'une combinaison. L'expérience prouve que dans ces conditions ils ont plus de tendance à se combiner que lorsqu'on les prend à l'état de liberté.

5° **Action de masse.** Ce sont des actions dans lesquelles deux corps se chassent mutuellement d'une combinaison, celui qui est en plus grande quantité prenant la place de l'autre.

M. Deville a donné, dans ces derniers temps, une explication très-rationnelle des actions de masse. Il a été amené à conclure de ses expériences qu'il se passe, dans les décompositions des corps par la chaleur, des phénomènes analogues à ceux que l'on observe dans la vaporisation des liquides. De même que le passage d'un liquide à l'état gazeux exige une certaine quantité de chaleur qui est entièrement absorbée, de même un corps composé, pour se réduire en ses éléments, absorbe une quantité de chaleur égale à celle qu'il a dégagée en se formant.

Quand un liquide est chauffé à une température plus basse que son point d'ébullition, il émet encore des vapeurs. Bientôt, l'espace étant saturé, la vaporisation s'arrête, les vapeurs déjà formées équilibrant la tendance qu'aurait le reste du liquide à se vaporiser.

Un phénomène analogue s'observe dans les décompositions. Lorsqu'on chauffe un corps composé à une température insuffisante pour en opérer la décomposition complète, une partie cependant se dissocie en ses éléments, mais son poids ne forme qu'une très-faible portion de la masse totale. La dissociation paraît ensuite s'arrêter. Cet équilibre se produit lorsque la décomposition qui continue à se faire est exactement compensée par la recomposition qui a lieu en même temps.

Supposons maintenant qu'on chauffe à 120° de la vapeur d'eau dans un grand excès de chlore (l'eau se compose d'hydrogène et d'oxygène), une petite quantité d'hydrogène et d'oxygène deviendra libre. L'hydrogène libre tendra à se combiner soit au chlore, soit à

l'oxygène ; mais l'oxygène étant en très-faible quantité par rapport au chlore, c'est avec ce dernier corps que se combinera la plus grande partie de l'hydrogène ; le phénomène se continuera ainsi, et par conséquent, il se détruira plus d'eau qu'il ne s'en reconstituera, et la majeure partie de l'eau se trouvera dans un temps déterminé transformée en acide chlorhydrique (composé de chlore et d'hydrogène).

Si l'on chauffait, au contraire, de l'acide chlorhydrique dans une grande masse d'oxygène, l'oxygène se trouverait toujours en grand excès relativement au chlore. Dès lors, c'est avec l'oxygène que se combinerait la plus grande partie de l'hydrogène devenu libre dans la dissociation de l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique se trouverait ainsi presque entièrement transformé en eau. En un mot, les mêmes phénomènes s'accompliraient encore, mais dans un ordre inverse.

6° **Catalyse.** On a donné le nom de phénomènes catalytiques à des phénomènes dans lesquels un corps détermine une combinaison ou une décomposition par le seul fait de sa présence et sans intervenir dans la réaction.

7° **Propriétés électives.** Les propriétés électives en vertu desquelles les corps ont plus ou moins de tendance à se combiner, sont un fait d'expérience. Elles tiennent à la nature intime des corps. On peut le plus souvent les prévoir en se basant sur les considérations suivantes :

Lorsque deux corps se combinent, le composé peut être réduit en ses éléments sous l'influence d'un courant électrique. Dans ce cas, un des principes constituants se rend au pôle positif et l'autre au pôle négatif. On suppose le premier, celui qui va au pôle positif, chargé d'électricité négative, et on le dit électro-négatif par rapport au second, que l'on suppose chargé d'électricité positive, et qu'on dit électro-positif. Tous les corps simples peuvent être rangés en une série telle que chacun d'eux soit électro-positif vis-à-vis de tous ceux qui le précèdent, et électro-négatif vis-à-vis de tous ceux qui le suivent. L'expérience prouve que deux corps ont une tendance à se combiner qui est en raison directe de la distance qui les sépare dans la série électrique.

Nous avons déjà vu que pour comprendre les divers phénomènes physiques et chimiques, on est obligé de supposer la matière formée

par des particules indivisibles au moyen des forces dont nous disposons, particules que l'on nomme molécules ou atomes.

Nous avons vu, de plus, que ces deux mots sont loin d'être synonymes, la molécule étant généralement constituée par une agrégation d'atomes. La force qui lie ensemble les atomes dans la molécule a reçu le nom d'affinité; celle qui unit entre elles les molécules pour former les corps se nomme cohésion. Autrefois on définissait l'affinité la force qui unit les atomes de plusieurs substances différentes. Cette définition était incomplète. La force qui unit deux atomes d'hydrogène dans la molécule de ce corps est aussi bien de l'affinité que celle qui unit un atome d'hydrogène à un atome de chlore dans la molécule de l'acide chlorhydrique.

Par suite de cette fausse définition, le mot affinité présente, à côté de l'acception toute philosophique que nous venons d'indiquer, une acception différente. On appelle encore affinité la propriété élective dont nous avons parlé, et en vertu de laquelle certains corps sont plus ou moins aptes à se combiner. C'est à ce titre qu'on dit que le chlore a beaucoup d'affinité pour l'hydrogène.

On dit d'un corps composé qu'il est stable lorsqu'il résiste facilement aux agents de décomposition. Dans le cas contraire, on le dit instable.

Deux corps A et B peuvent souvent former plusieurs combinaisons définies, dans lesquelles ils entrent en proportions variables. Si l'on prend de chacune d'elles une quantité telle qu'elle contienne un poids constant du corps A, les quantités pondérales de la substance B seront toujours dans des rapports rationnels et commensurables.

Ainsi la quantité de A contenue dans des poids divers de chacun des composés qu'il forme avec B, étant 1, celles de B seront entre elles comme

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 \ldots.$$

de même, le poids de A étant 2, ceux de B seront entre eux comme

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 \ldots.$$

et ainsi de suite. Cette loi a reçu le nom de *loi des proportions multiples*, elle est due à Dalton.

Lorsque les corps qui se combinent affectent l'état gazeux, il y a toujours un rapport très-simple entre les volumes des deux gaz pri-

mitifs et le volume du composé formé, considéré à l'état de vapeur dans les mêmes conditions de pression et de température.

Le composé formé occupe souvent un volume plus faible que la somme des volumes des gaz élémentaires. On dit alors qu'il y a contraction. Cette contraction peut s'exprimer par la formule générale $\frac{V-v}{V}$ dans laquelle V représente le volume du mélange des deux gaz et v le volume du composé formé.

Quelquefois le composé formé occupe le même volume que la somme des deux gaz élémentaires; ce cas ne se rencontre que lorsque les deux gaz élémentaires se combinent à volume égal. L'inverse n'est pas vrai, c'est-à-dire qu'il peut y avoir contraction, même lorsque deux gaz se combinent à volume égal.

Jamais le volume du composé formé ne dépasse la somme des volumes des gaz élémentaires. En un mot, on n'observe jamais de dilatation dans la combinaison des gaz. Cette loi porte le nom de *loi de Gay-Lussac.*

CRISTALLOGRAPHIE — PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Cristallographie. La plupart des substances prennent des formes géométriques lorsqu'elles passent de l'état liquide ou gazeux à l'état solide avec une lenteur suffisante pour que leurs molécules puissent prendre les positions qui leur sont naturelles. Ces formes, toujours les mêmes lorsqu'elles se sont produites dans les mêmes conditions, ont reçu le nom de formes cristallines et les corps qui les revêtent celui de cristaux.

Les cristaux n'ont jamais d'angles rentrants. De pareils angles ne s'observent que sur des groupes de plusieurs cristaux accolés. Quelquefois ces accolements se font avec assez de symétrie pour que les groupements qui en résultent présentent un aspect régulier.

Les cristaux ne se cassent pas avec une égale facilité dans tous les sens. Généralement ils présentent deux ou trois directions dans lesquelles la cassure se fait facilement et suivant des faces planes parallèles entre elles. Ces faces parallèles prennent le nom de clivages. Quand on clive des cristaux dans les diverses directions où le clivage est possible, on obtient de nouveaux solides qui ont été appelés solides de clivage.

On distingue dans un cristal des faces qui le limitent ABCD, ABEF (*fig.* 1); des arêtes, ou lignes formées par l'intersection de deux faces, AB, CD; et des angles qui résultent de l'intersection de trois faces au moins, comme l'angle ABDE, dû à l'intersection des trois faces ABCD, ABEF et BDEG.

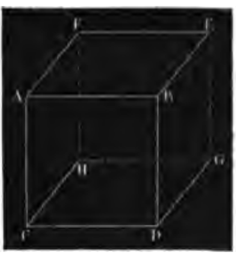


Fig. 1.

Si l'on fait une étude attentive des diverses formes cristallines que l'on rencontre dans la nature, on voit que plusieurs dérivent les unes des autres par une loi très-simple. L'ensemble de toutes les formes dérivées ainsi d'une forme type a reçu le nom de *Système cristallin*. Il y a six systèmes cristallins, c'est-à-dire six groupes dont chacun comprend des formes qui dérivent les unes des autres, et ne peuvent en aucune manière dériver de celles qui sont placées dans les cinq autres groupes.

Ces six systèmes peuvent être rangés en deux classes : la première renferme toutes les formes dans lesquelles les trois arêtes qui partent d'un même angle solide sont perpendiculaires entre elles; la deuxième renferme, au contraire, toutes les formes dans lesquelles les trois arêtes sont inclinées les unes par rapport aux autres.

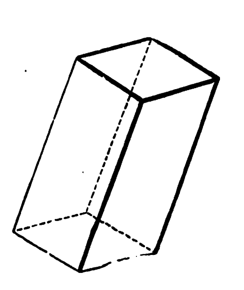


Fig. 2.

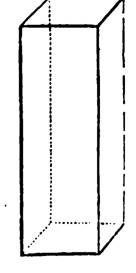


Fig. 3.

Première classe. *Arêtes perpendiculaires.* Cette classe contient trois systèmes cristallins qui se différencient par les caractères suivants :

Premier système. Les trois arêtes y sont de longueur égale, c'est le système *cubique* ou régulier (*fig.* 1).

Deuxième système. Deux des trois arêtes sont de même longueur, mais la troisième a une longueur différente de celle des deux autres, c'est le système *prismatique droit à base carrée* (*fig.* 2).

Troisième système. Les trois arêtes sont inégales, c'est le système *prismatique droit à base rectangle* (*fig.* 3).

DEUXIÈME CLASSE. *Arêtes inclinées.* Dans cette classe se trouvent rangés les trois derniers systèmes cristallins; ils se différencient entre eux par les mêmes caractères qui ont servi à déterminer les trois premiers.

Quatrième système. Les trois arêtes sont de même longueur; c'est le système *rhomboédrique* (*fig.* 4).

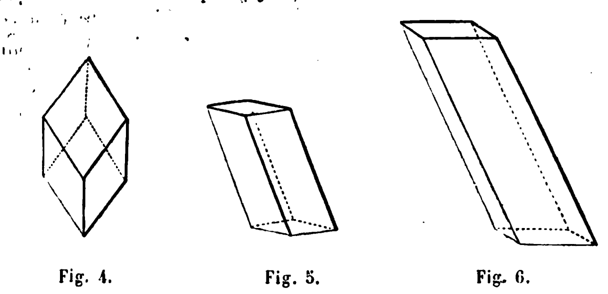


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Cinquième système. Deux des arêtes sont de même longueur, mais la troisième a une longueur différente de celle des deux autres, c'est le système *prismatique incliné à base rhombe* (*fig.* 5).

Sixième système. Les trois arêtes sont inégales; c'est le système

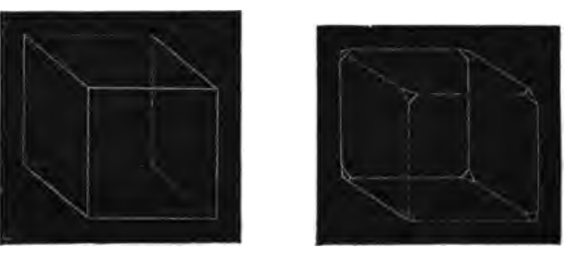


Fig. 7. Fig. 8.

prismatique incliné à base parallélogramme, ou système irrégulier (*fig.* 6).

Les formes types qui sont les pivots des six systèmes peuvent subir des modifications à l'aide desquelles les formes secondaires en dérivent. Ces modifications consistent dans le remplacement d'une arête ou d'un angle de cristal par une ou plusieurs faces qui prennent le

nom de faces de troncature. Si les faces de troncature qui portent sur les arêtes, ou celles qui portent sur les angles sont prolongées jusqu'à ce qu'elles se rencontrent, on obtient une deuxième forme dérivée de la première. C'est ainsi qu'en remplaçant chaque angle du cube par une face également inclinée sur chaque arête et prolongeant toutes les faces, on obtient l'octaèdre régulier comme le montrent les figures 7, 8 et 9.



Fig. 9.

Lorsqu'on ne prolonge pas les faces de troncature, le cristal contient à la fois les faces du solide primitif et les faces du solide dérivé. On a alors une forme composée telle que le cubo-octaèdre de la figure 8.

La loi qui préside aux modifications dont nous venons de parler est connue sous le nom de *loi de symétrie*, elle s'exprime ainsi : *Dans un cristal toutes les parties semblables doivent toujours être modifiées semblablement*. C'est pourquoi, dans un cube où toutes les arêtes sont semblables entre elles et où tous les angles sont semblables entre eux, une modification sur une arête ou sur un angle en entraîne une pareille sur toutes les autres arêtes ou sur tous les autres angles.

Il est cependant des cas spéciaux dans lesquels la moitié seulement des parties qui devraient être modifiées le sont réellement, une seule de deux parties alternatives ayant subi la modification. Les cristaux de cette nature sont dits hémièdres. Lorsqu'on les considère, on s'aperçoit que les facettes de troncature, que l'on nomme alors facettes hémiédriques, se présentent toujours à droite ou toujours à gauche de l'observateur, de quelque façon que l'on tourne le cristal. Quand les facettes sont à droite, on dit que le cristal est hémièdre à droite. Quand elles sont à gauche, on le dit hémièdre à gauche.

Certaines substances affectent des formes cristallines, sinon tout à fait identiques, du moins assez voisines pour qu'on ne parvienne à les distinguer que par une mesure très-précise des angles. Encore ces angles sont-ils très-rapprochés. Si l'on fait cristalliser ensemble de pareilles substances, les unes et les autres entrent dans un même cristal en proportions variables, et l'angle du cristal est intermédiaire entre ceux des divers corps qui en font partie. Les substances qui jouissent de cette propriété sont nommées isomorphes.

Propriétés optiques. Lorsqu'un rayon de lumière se réfléchit sous un certain angle, ou se réfracte en passant à travers des cris-

taux que l'on nomme *biréfringents*, il se polarise. On entend par ce mot qu'il acquiert la propriété de s'éteindre toutes les fois qu'on le fait se réfléchir ou se réfracter dans des conditions telles que, s'il n'était pas déjà modifié, il passerait et prendrait un plan perpendiculaire à celui qu'il a déjà.

Lorsqu'un rayon polarisé tombe sur un cristal biréfringent, dans des conditions convenables pour qu'il s'éteigne, on peut le faire reparaître en interposant sur son passage des tubes pleins de dissolutions particulières ou une lame de certaines substances transparentes. Le rayon peut être éteint de nouveau si l'on tourne le cristal biréfringent d'un certain nombre de degrés soit à droite, soit à gauche. On dit alors que la substance interposée dévie vers la droite ou vers la gauche le plan de polarisation, qu'elle est dextrogyre ou lévogyre.

D'une manière plus générale, une substance qui présente vis-à-vis de la lumière l'action dont nous venons de parler est dite active, quel que soit le sens dans lequel elle agit.

Quand une substance active est susceptible de cristalliser, il y a un rapport entre la forme cristalline et le sens de la déviation. Ce rapport est tel qu'on peut, à l'inspection d'un cristal, dire si le corps qui le constitue est actif, et s'il est lévogyre ou dextrogyre. En effet, toutes les substances actives affectent en cristallisant des formes hémiédriques, et l'on remarque que celles qui dévient à droite le plan de polarisation sont hémièdres à droite, tandis que celles qui le dévient à gauche sont hémièdres à gauche. Cette mémorable découverte, entrevue d'abord par Herschel, a définitivement pris rang dans la science après les travaux de M. Pasteur.

ÉQUIVALENTS

Si l'on fait dissoudre dans l'eau un composé de chlore et de mercure (chlorure de mercure), et qu'on place une lame de cuivre dans cette solution, on verra la lame métallique devenir blanche, tandis que la dissolution bleuira, et cela sans qu'il se dégage la plus petite quantité de chlore. Au bout d'un certain temps, en retirant le métal et en le chauffant dans un appareil qui permette de recueillir les parties volatiles, on obtiendra un certain poids de mercure métallique, et la lame de cuivre reprendra sa couleur naturelle. Il suffira alors de la peser, et de défalquer de son poids celui qu'elle avait

avant l'expérience pour constater une perte indiquant la disparition d'une certaine quantité de cuivre. Enfin, en examinant la dissolution devenue bleue avec les réactifs dont la chimie dispose, on constatera qu'elle renferme du cuivre, et qu'elle ne contient plus la moindre parcelle de mercure.

En comparant les poids du mercure précipité et du cuivre dissous, on trouvera que, pour 100 parties de mercure, il s'est dissous 31,50 parties de cuivre; ce rapport restant toujours strictement le même, quelles que soient les quantités réagissantes absolues de ces deux métaux. Que l'on prenne en second lieu une lame de fer et qu'on la plonge dans la liqueur cuivrique, d'où le mercure s'est entièrement déposé, le cuivre se précipitera à son tour, et le fer entrera en dissolution. En dosant le fer dissous, on trouvera que les 31,50 parties de cuivre auront été remplacées par 28 de fer, ce rapport restant le même dans quelque condition qu'on se place et toujours sans qu'on observe le moindre dégagement de chlore.

Enfin, qu'on prenne 28 parties de fer et qu'on les mette dans un composé de chlore et d'hydrogène (l'acide chlorhydrique), du gaz hydrogène se dégagera, et le fer en prendra la place. Si l'on recueille le gaz qui est mis en liberté pendant la dissolution totale de 28 parties de fer, on pourra en obtenir le poids en en mesurant le volume (on sait que 1 litre d'hydrogène pèse 0,0896), et ce poids sera égal à 1.

Il résulte de ce qui précède que 100 de mercure ayant été remplacés par 31,50 de cuivre, qui l'ont été à leur tour par 28 de fer sans que la quantité de chlore contenue dans la solution ait varié, 28 de fer sont équivalents à 31,50 de cuivre et à 100 de mercure.

Comme d'ailleurs 1 d'hydrogène a été remplacé par 28 de fer, ces deux quantités sont encore équivalentes, et comme enfin, plusieurs quantités équivalentes à une quantité commune sont équivalentes entre elles, 1 d'hydrogène équivaut à 100 de mercure et à 31,50 de cuivre. Ce qui revient à dire que 100 de mercure, 31,50 de cuivre, 28 de fer et 1 d'hydrogène s'équivalent.

Les nombres, qui expriment ainsi les rapports selon lesquels les corps se remplacent dans les combinaisons chimiques, portent le nom d'*équivalents* ou nombres proportionnels. C'est à ce titre qu'on dit que les équivalents de l'hydrogène, du mercure, du fer et du cuivre, sont respectivement égaux à 1, 100, 28, 31,50.

Dans tous ces rapports, l'hydrogène a été pris pour unité, parce

qu'il est celui de tous les corps connus dont l'équivalent est le moins élevé.

Détermination des équivalents. La méthode précédente n'est ni applicable à tous les corps simples, ni suffisamment précise. Il en existe une autre à l'aide de laquelle on peut déterminer d'une manière exacte l'équivalent de tous les corps. Soit à trouver l'équivalent du potassium relativement à l'hydrogène pris pour unité. On combine, d'une part, le potassium au chlore, et l'on obtient ainsi un composé nommé chlorure de potassium, dont on fait l'analyse. Cette analyse démontre que 100 parties de ce chlorure contiennent 47,65 de chlore et 52,35 de potassium.

On combine ensuite le chlore à l'hydrogène; en analysant l'acide chlorhydrique ainsi produit, on trouve qu'il contient en centièmes 97,26 de chlore et 2,74 d'hydrogène.

Enfin, on prend de chacun de ces composés une quantité telle qu'elle contienne le même poids de chlore. Soit ce poids 35,5, c'est-à-dire celui qui, dans l'acide chlorhydrique, est combiné à 1 d'hydrogène (ce que l'on trouve par la proportion :

$$2,74 : 97,26 :: 1 : x, \quad \text{d'où } x = 35,5)$$

la quantité d'acide chlorhydrique contenant ce poids de chlore sera 36,5. Le poids de chlorure de potassium qui renferme aussi 35,5 de chlore sera donné par la proportion :

$$47,65 : 100 :: 35,5 : x, \quad \text{d'où } x = 74,50.$$

Donc 74,50 de chlorure de potassium et 36,5 d'acide chlorhydrique renferment également 35,5 de chlore; et comme 36,5 d'acide chlorhydrique contiennent 1 d'hydrogène, et 74,50 de chlorure de potassium, 39 de potassium, 1 d'hydrogène et 39 de potassium jouent le même rôle, sont équivalents. L'équivalent de l'hydrogène étant 1, celui du potassium est donc 39.

Il est évident qu'au lieu de prendre l'équivalent du potassium vis-à-vis de l'hydrogène d'une manière directe, on pourrait y arriver d'une manière détournée; il suffirait de déterminer par la même méthode quelle est la quantité de potassium qui équivaut à 28 de fer ou à 100 de mercure, ou à 103,5 de plomb, etc., et comme 103,5 de plomb, 100 de mercure, 28 de fer équivalent à 1 d'hydrogène, le nombre trouvé serait le véritable équivalent du potassium, c'est-à-dire 39.

Ainsi, pour déterminer l'équivalent d'un élément A, on le combine

à un autre corps B; d'autre part, on prend une combinaison de ce second corps B avec un troisième corps C dont l'équivalent soit connu, et l'on recherche quelle est la quantité de B qui y est combinée avec un équivalent de C. Soit P cette quantité de B. En dernier lieu, l'analyse du composé A + B étant faite, on calcule quel est le poids de A qui y est uni à un poids de B égal à P; ce poids de A représente son équivalent.

Cette méthode présente cependant un inconvénient qui n'eût permis le plus souvent d'en retirer aucune indication précise, si Mitscherlich ne l'avait complétée par une découverte remarquable. Excellente dans les cas où il s'agit de déterminer l'équivalent des éléments qui ne forment qu'une seule série de combinaisons, elle cessait d'être applicable à ceux qui forment avec un seul et même corps simple des composés de différents ordres.

Par exemple, l'argent ne formant qu'un seul ordre de composés bien définis, son équivalent avait pu être déterminé par le procédé ci-dessus, et on l'avait trouvé égal à 108; mais on n'arriverait plus à des résultats aussi exacts si l'on voulait appliquer cette méthode à la recherche de l'équivalent du cuivre.

Le cuivre forme avec le chlore (ainsi qu'avec la plupart des corps auxquels il est susceptible de s'unir) deux composés : l'un, nommé protochlorure, contient en centièmes :

Chlore..................	36,04
Cuivre..................	63,96
	100,00

Le second, nommé bichlorure, contient en centièmes :

Chlore..................	52,95
Cuivre..................	47,05
	100,00

Veut-on partir du protochlorure pour déterminer l'équivalent du cuivre, en comparant ce composé au chlorure d'argent. Sachant que ce dernier contient :

Argent..................	75,26
Chlore..................	24,74
	100,00

et que l'équivalent de l'argent est 108, on calculera d'abord quelle est la quantité de chlore qui, dans le chlorure d'argent, est combiné à 108 d'argent; ce qui sera donné par la proportion :

$$75,26 : 24,74 :: 108 : x, \text{ d'où } x = \frac{24,74 \times 108}{75,26} = 35,5$$

En second lieu, on cherchera quelle est la quantité de cuivre qui, dans le protochlorure de ce métal, est combiné à 35,5 de chlore ; à cet effet, on posera la proportion :

$$36{,}04 : 63{,}96 :: 35{,}5 : x, \text{ d'où } x = \frac{63{,}96 \times 35{,}5}{36{,}04} = 63.$$

63 sera l'équivalent du cuivre.

Si, au contraire, nous voulons partir du bichlorure de cuivre pour rechercher l'équivalent de ce métal, nous calculerons la quantité de ce corps qui, dans le bichlorure, est uni à 35,5 de chlore. Nous poserons donc la proportion :

$$52{,}95 : 47{,}05 :: 35{,}5 : x$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{47{,}05 \times 35{,}5}{52{,}95} = 31{,}50 = \frac{63}{2}.$$

Le nombre 31,50 représentera donc l'équivalent du cuivre.

Ainsi, selon que nous aurons comparé l'un ou l'autre des deux chlorures de cuivre au chlorure d'argent, nous aurons trouvé pour le cuivre deux équivalents différents, dont l'un est le double de l'autre, et l'arbitraire seul pourra choisir parmi eux.

Mitscherlich, au contraire, a trouvé une loi qui permet, tout en appliquant la précédente méthode, de bannir tout arbitraire de cette détermination.

Ce chimiste a découvert que les corps isomorphes ont une constitution semblable, et il en a conclu que l'on ne devait comparer entre eux que des composés isomorphes. Si l'on applique cette règle au cas précédent, on verra que le protochlorure de cuivre étant seul isomorphe avec le chlorure d'argent peut seul lui être comparé. Dès lors le vrai équivalent du cuivre sera celui qui se déduit de cette comparaison, c'est-à-dire sera 63.

Avant que la loi de Mitscherlich fût connue, l'équivalent du cuivre avait été arbitrairement déduit de la composition du bichlorure de ce métal ; de là l'équivalent 31,50, qui se trouve aujourd'hui encore dans la plupart des ouvrages élémentaires français, bien qu'il soit faux.

Il résulte cependant des faits précédents que le mot équivalent a un sens peu net ; en réalité, on devrait dire qu'un corps simple a autant d'équivalents qu'il fait de combinaisons avec un seul et même autre élément. Il est clair, en effet, que si, dans le protochlorure de cuivre, 63 de cuivre étant combinés à 35,5 de chlore, tiennent la place de 108 d'argent, il est également vrai de dire que dans le

bichlorure 31,50 du même métal sont unis à 35,5 de chlore et tiennent par conséquent, aussi, la place de 108 d'argent. Cette confusion disparaitra lorsque à la notion d'équivalent nous substituerons celle bien plus claire et bien plus précise de poids atomique.

THÉORIE ATOMIQUE

Dalton, le premier, eut l'idée d'expliquer les combinaisons par l'hypothèse d'atomes qui se juxtaposent. Il en déduisit que, ces atomes étant insécables, les quantités diverses d'un corps A qui s'unissent avec une quantité invariable d'un autre corps B doivent être entre elles dans des rapports rationnels et commensurables. En effet, un atome de la substance A, dans l'hypothèse, ne peut se juxtaposer qu'à un nombre entier d'atomes de la substance B. De l'hypothèse atomique Dalton déduisit donc *a priori*, la loi des proportions multiples, loi qui après avoir reçu la sanction de l'expérience est devenue l'un des plus solides fondements de cette hypothèse.

La théorie atomique explique très-bien le fait des équivalents, c'est-à-dire ce fait que les corps entrent dans les combinaisons en quantités qui affectent le même rapport, bien que variant avec chacun d'eux.

Supposons, par exemple, qu'un atome de potassium pèse 39 fois autant qu'un atome d'hydrogène, et qu'un atome de chlore exige pour former une combinaison définie un atome de l'un ou de l'autre de ces corps. Le poids de l'atome de chlore restant le même dans les deux cas, il est évident qu'il faudra, pour le saturer, 39 fois plus de potassium en poids que d'hydrogène. De plus, comme ces rapports ne sauraient changer, lorsque la combinaison, au lieu de se faire entre deux atomes, se fait entre une quantité indéterminée d'atomes, il en résulte d'une manière générale que, pour saturer une quantité quelconque de chlore, il faut 39 fois plus de potassium que d'hydrogène; c'est ce fait que nous avons déjà exprimé en disant que l'équivalent du potassium est 39 relativement à celui de l'hydrogène pris pour unité. Dans la théorie atomique, les équivalents des corps deviennent donc le poids de leur atome comparé au poids de l'atome d'hydrogène pris pour unité, et ils prennent le nom de poids atomiques.

La notion de poids atomique a néanmoins, comme nous le disions

plus haut, quelque chose de plus précis que celle d'équivalent. C'est encore un rapport, mais un rapport mieux déterminé.

Ainsi, supposons qu'un atome d'oxygène joue le même rôle qu'un atome d'hydrogène, que les deux corps, en un mot, puissent se substituer atome à atome; l'expérience démontrant que 8 parties en poids d'oxygène en remplacent 1 d'hydrogène, il faudra en conclure que l'atome d'oxygène pèse 8 fois autant que l'atome d'hydrogène; que le poids atomique de l'oxygène est 8.

Admettons maintenant que, pour remplacer un seul atome d'oxygène, il en faille 2 d'hydrogène. Comme 1 d'hydrogène est remplacé par 8 d'oxygène, 2 le seront par 16, ce qui nous conduira à admettre que l'atome de l'oxygène pèse 16 fois plus que celui de l'hydrogène; que le poids atomique de l'oxygène est 16.

Donc, selon que l'atome d'oxygène se substitue à 1 ou à 2 atomes d'hydrogène le poids atomique du premier de ces corps est 8 ou 16, tandis que l'équivalent, qui ne représente qu'un simple rapport pondéral sans considération d'atomes, reste toujours égal à 8.

En même temps que les poids atomiques, nous devons considérer les poids moléculaires, c'est-à-dire les poids des molécules des corps simples ou composés rapportés à celui de l'atome d'hydrogène fait = 1.

Les corps composés ne sauraient avoir de poids atomiques, ils ont un poids moléculaire. Les corps simples ont à la fois un poids moléculaire et un poids atomique. Ces deux poids peuvent se confondre dans les cas spéciaux où la molécule ne contient qu'un seul atome.

En connaissant le poids atomique de tous les corps simples et le poids moléculaire, soit de ces éléments, soit des composés qu'ils forment, on a sur la constitution des corps, des notions bien plus exactes que si l'on s'en tient au fait brutal des équivalents; or, il est des moyens à l'aide desquels on peut arriver à cette connaissance.

Poids moléculaire. A l'état gazeux, tous les corps, qu'ils soient simples ou composés, ont sensiblement le même coefficient de dilatation, c'est-à-dire s'accroissent sensiblement d'une égale fraction de leur volume pour un égal accroissement de température; tous se compriment également dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire se réduisent à une même fraction de leur volume pour un même accroissement de pression, toutes choses étant égales d'ailleurs. La force élastique des gaz est donc à peu près la même pour tous; et

comme on admet généralement que les molécules gazeuses sont en mouvement, et que la force élastique des gaz résulte du choc de leurs molécules contre les parois des vases qui les contiennent, la manière la plus simple d'expliquer qu'ils aient tous la même force élastique dans les mêmes conditions, consiste à admettre qu'à volumes égaux, la pression et la température étant la même, tous les gaz renferment le même nombre de molécules.

Cette supposition s'appuie encore sur la loi de Gay-Lussac, relative aux combinaisons des substances gazeuses. Si les corps gazeux sont formés de molécules, si les décompositions et les combinaisons résultent des échanges d'atomes qui se font entre les molécules, ou bien encore de la réunion de plusieurs de ces molécules en une, il est bien évident que le nombre des molécules qui ont réagi, et le nombre de celles qui proviennent de la réaction, doivent présenter un rapport simple. Les réactions ne peuvent en effet se produire qu'entre une molécule et une autre molécule, ou entre une molécule et deux molécules, et ainsi de suite. Or, si, à volumes égaux et dans les mêmes conditions de pression et de température, tous les gaz renferment le même nombre de molécules, le rapport simple qui doit exister entre le nombre des molécules réagissantes, et le nombre des molécules formées dans la réaction, devra s'observer également entre les volumes des gaz, avant et après la réaction, ce qui a lieu en effet.

Cette hypothèse qu'à égal volume, tous les gaz contiennent le même nombre de molécules, d'abord émise par Avogadro, puis développée par Ampère, est plus connue sous le nom de ce dernier.

Partant de ce principe, comparons volumes égaux de chlore et d'hydrogène : nous trouverons que le volume de chlore pèse 35 fois et demi plus que celui d'hydrogène, nous en conclurons que la molécule de chlore pèse 35 fois et demi plus que la molécule d'hydrogène.

Mais, comme on le verra plus loin, la molécule d'hydrogène se compose de 2 atomes. Dès lors, l'atome d'hydrogène pèse moitié moins que sa molécule. Or, une molécule de chlore pesant 35 fois et demi autant qu'une molécule d'hydrogène pèsera 71 fois autant qu'un atome du même corps. Si nous prenons le poids de l'atome d'hydrogène pour unité de poids moléculaire, comme nous l'avons pris pour unité de poids atomique, nous dirons donc que le poids moléculaire du chlore est 71.

Ainsi, on obtient le poids moléculaire d'une substance simple ou

composée, en prenant sa densité de vapeur relativement à l'hydrogène, et en multipliant par 2 le rapport obtenu.

Comme ordinairement on prend les densités de vapeur relativement à l'air, et que l'air pèse 14,435 fois plus que l'hydrogène, il faut multiplier par 14,435 la densité relative à l'air pour la transformer en densité relative à l'hydrogène.

Enfin, comme pour obtenir le poids moléculaire d'une substance, on doit doubler le nombre qui indique cette dernière densité ; il est plus court de multiplier la densité relative à l'air par le double du rapport 14,435, c'est-à-dire par 28,87. On obtient donc le poids moléculaire d'un corps en multipliant par 28,87, sa densité de vapeur prise relativement à l'air. Si tous les corps étaient volatils, rien ne serait donc plus facile que de déterminer leur poids moléculaire. Mais il n'en est point ainsi ; une foule de corps composés se détruisent avant d'avoir atteint la température à laquelle ils se réduiraient en vapeurs. De là la nécessité d'un nouveau moyen pour déterminer les poids moléculaires.

Ou les corps sont susceptibles d'entrer en combinaison avec d'autres corps, ou ils n'en sont pas capables. Prenons le premier cas et choisissons un exemple.

Soit l'acide stéarique (cet acide est un corps gras qui n'est point sensiblement volatil, et dans lequel un certain poids de potassium est susceptible de se substituer à un poids équivalent d'hydrogène). Ce composé a les plus grandes analogies de propriétés avec l'acide acétique qui peut aussi subir le remplacement d'une partie de son hydrogène par du potassium et dont on a pu déterminer le poids moléculaire, ce corps étant volatil.

On constate par expérience : que le poids moléculaire de l'acide acétique est 60 et que, dans 60 parties de cet acide, 1 d'hydrogène peut être remplacé par 39 de potassium. Si l'on cherche ensuite quelle est la quantité d'acide stéarique qui peut se combiner à 39 parties de potassium en perdant 1 d'hydrogène, on trouve que cette quantité est égale à 284.

Ainsi donc 284 parties d'acide stéarique sont l'équivalent de 60 d'acide acétique, et comme 60 d'acide acétique représentent le poids de la molécule de cet acide, 284 doivent eux aussi représenter le poids de la molécule d'acide stéarique.

Cette méthode ne donne des résultats exacts qu'à la condition que les corps que l'on compare aient la même constitution moléculaire.

Ainsi, un acide comme l'acide acétique ne pourrait pas être comparé à l'acide citrique, ou du moins il faudrait faire intervenir dans la comparaison des considérations d'un autre ordre.

Pour obtenir le poids moléculaire d'une substance non volatile, mais susceptible d'entrer en combinaison avec d'autres corps, il suffit, par conséquent, de déterminer quelle est la quantité de cette substance qui équivaut au poids moléculaire connu d'une matière volatile de même constitution. Cette quantité représente le poids de sa molécule.

Enfin, si la substance non volatile est incapable d'entrer en combinaison, on la soumet à l'action de réactifs qui la détruisent. On obtient ainsi des composés nouveaux dont le poids moléculaire peut être déterminé par une des méthodes précédentes. On cherche ensuite à remonter du poids moléculaire de ces derniers à celui du corps primitif, en choisissant pour poids moléculaire de celui-ci le nombre qui permet d'exprimer la réaction de la manière la plus simple. Ce procédé donne des résultats moins certains que les précédents, auxquels il faut toujours recourir de préférence, lorsqu'on le peut.

Si nous prenons pour unité de volume gazeux le volume de la quantité d'hydrogène dont le poids correspond à notre unité pondérale, il est clair, d'après ce qui précède, que le poids du même volume d'un corps simple ou composé quelconque, considéré à l'état gazeux, représentera sa densité de vapeur relative à l'hydrogène et par conséquent la moitié de son poids moléculaire. Il suffira donc, pour avoir le poids moléculaire d'un corps, de multiplier par 2 le poids d'un volume de sa vapeur ; ou, ce qui revient au même, le poids moléculaire d'un corps sera égal au poids de deux volumes de sa vapeur. On exprime ce fait en disant que tous les corps ont un poids moléculaire qui correspond à 2 volumes de vapeur.

Il est évident que si l'on prenait pour unité de volume gazeux un volume moitié moindre que le précédent, les poids moléculaires de tous les corps correspondraient à 4 volumes de vapeur.

La plupart des chimistes modernes, pour éviter les complications, acceptent le nombre 2 ; mais les auteurs anciens employaient le nombre 4, dont se servent encore aujourd'hui la plupart des auteurs élémentaires français.

On ne se basait pas, autrefois, sur l'hypothèse d'Ampère pour déterminer les poids moléculaires.

Beaucoup de ces poids étaient mal connus et ne figuraient dans les traités de chimie que pour la moitié de ce qu'ils sont réellement. On avait alors des corps dont le poids moléculaire correspondait à 2 volumes et d'autres dont le poids moléculaire correspondait à 4 volumes. C'est à Gerhardt que revient l'honneur d'avoir remis en vigueur l'hypothèse d'Ampère en montrant que tous les poids moléculaires doivent correspondre à un même volume gazeux, 2 ou 4 vol., selon l'unité adoptée.

Il est pourtant des corps composés, tels que l'acide sulfurique hydraté et le chlorhydrate d'ammoniaque, qui paraissent faire exception à cette loi; leur poids moléculaire ne peut cependant en aucune manière être dédoublé; on ne le pourrait qu'en dédoublant en même temps les poids atomiques des corps simples qui les constituent, et ces poids atomiques sont trop sûrement établis pour qu'il soit possible de les modifier. Cependant la densité de vapeur de ces composés est telle que leur poids moléculaire correspond à 4 ou 8 et non à 2 ou 4 volumes de vapeur (*).

Pour expliquer cette anomalie, beaucoup de chimistes ont admis que dans les cas dont il s'agit, il y a dissociation, en d'autres termes, ils ont supposé que sous l'influence de la chaleur, les corps qui présentent des densités de vapeur anomales se décomposent en deux autres, occupant chacun le volume qu'occuperait le corps primitif seul s'il n'était pas dissocié, c'est-à-dire 2 volumes. Les deux corps réunis occupent donc, dans cette hypothèse, un volume double de celui qu'on serait en droit d'attendre, si le composé dont on détermine la densité de vapeur ne se décomposait pas, et il suffit que les deux corps séparés à chaud puissent se réunir de nouveau après refroidissement pour que l'opérateur ne s'aperçoive de rien et croie trouver une densité anomale.

Un exemple étant nécessaire, je choisirai celui du chlorure ammonique. C'est, en effet, sur lui qu'ont porté jusqu'ici toutes ou presque toutes les discussions, et quand la question sera résolue pour lui, elle le sera pour tous ses semblables.

Lorsqu'on chauffe une molécule de chlorure ammonique (composé de chlore d'hydrogène et d'azote), celle-ci se décomposerait

(*) 4 ou 8, 2 ou 4, représentent la même chose à cause des différentes unités de volume adoptées. Ces différences nous obligent à mettre toujours au lieu d'un seul nombre, deux nombres, dont l'un est le double de l'autre. Au lieu de dire 2, nous disons 2 ou 4.

en une molécule d'acide chlorhydrique (composé de chlore et d'hydrogène) et en une molécule de gaz ammoniac (composé d'hydrogène et d'azote). Le nombre des molécules devenant double, le volume occupé par la vapeur devrait donc doubler aussi. Lorsque ensuite le mélange d'acide chlorhydrique et de gaz ammoniac se refroidirait, ces deux corps entreraient encore en combinaison, et les deux molécules se réuniraient en une. S'il en était ainsi, les corps qui présentent des densités anomales seraient tout simplement des corps qui ne se volatilisent pas sans décomposition.

Cette hypothèse a été dès le début attaquée par M. Deville. Ce chimiste faisait remarquer que le gaz ammoniac se décompose lorsqu'on le chauffe seul à la température à laquelle avait été déterminée la densité de vapeur du chlorure ammonique, dès lors, disait-il, si, lorsqu'on vaporise du chlorure ammonique, ce sel se dissociait, le gaz ammoniac provenant de cette dissociation se décomposerait à son tour en hydrogène et azote, et le chlorure ammonique ne se reformerait pas par le refroidissement. Ce sel ne se produit pas, en effet, lorsqu'on met en présence de l'azote, de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique.

M. Wurtz répondit à cette objection que, dans une foule de cas, des composés, qui seuls sont instables, acquièrent de la stabilité en présence d'autres corps avec lesquels ils n'entrent cependant pas en combinaison. Il en conclut que probablement, si le gaz ammoniac ne se décompose pas lorsqu'on prend la densité de vapeurs du chlorure ammonique, cela tient à ce que l'acide chlorhydrique avec lequel il est mêlé, lui donne de la stabilité quoiqu'il ne soit pas combiné avec lui.

Peu de temps après, M. Pebal à l'aide d'un appareil très-élégant, constata que la vapeur de chlorure ammonique renferme du gaz ammoniac libre. La question sembla résolue en faveur de la dissociation, elle ne l'était cependant pas.

M. Deville fit voir plus tard qu'un corps peut se dissocier en partie, bien avant la température où il se décompose d'une manière complète, et que cette dissociation, bien que pouvant être rendue évidente par des moyens appropriés, peut être cependant assez faible pour n'avoir aucune influence sur les résultats de la détermination d'une densité de vapeur.

La question était donc encore indécise. Pour la trancher, M. Deville fit une expérience fort ingénieuse. Il fit arriver de l'acide chlorhydrique gazeux et du gaz ammoniac dans un ballon de verre

chauffé par la vapeur de mercure, c'est-à-dire à 350°, température à laquelle la densité du chlorure ammonique correspond à 4 volumes. Les deux gaz avant de se rencontrer avaient d'ailleurs circulé dans des serpentins placés dans la vapeur mercurielle, et possédaient par suite exactement la température de 350°. Dans ces conditions, leur rencontre produisit un dégagement de chaleur.

M. Deville crut pouvoir déduire de cette expérience qu'à 350° le chlorure ammonique ne se dissocie pas. Un corps ne pouvant, en effet, se former dans les conditions où il se détruit, si ce sel se dissociait à 350°, il ne se formerait pas à cette température; le gaz ammoniac et l'acide chlorhydrique ne se combineraient donc pas dans les conditions que nous signalons, et conséquemment aucun dégagement de chaleur n'aurait lieu. Comme en fait de la chaleur s'est dégagée, on est obligé d'admettre que les deux gaz se sont combinés à 350°, ce qui prouve que la combinaison qu'ils forment ne se dissocie pas à cette température.

L'argument parut concluant, et pendant un moment, on put le croire décisif. Il ne semblait plus possible de soutenir l'hypothèse de la dissociation. Mais voilà que M. Lieben, dans une communication fort lucide et fort intéressante à la Société chimique de Paris, vint de nouveau tout remettre en question.

M. Lieben rappela et démontra par une foule d'exemples, que lorsque une décomposition s'opère par la chaleur, et que les produits de cette décomposition ne sont pas enlevés à mesure qu'ils se forment, la décomposition n'est jamais complète. Il reste toujours dans ce cas, une faible portion de la matière première indécomposée, et il se produit une espèce d'équilibre moléculaire.

Or, dit-il, si l'on renversait l'expérience, si au lieu de décomposer un corps, on mettait en présence les produits de sa décomposition à la même température, l'équilibre qui se produirait serait encore le même, car il serait, tout à fait absurde de supposer que deux équilibres différents pussent exister dans des conditions identiques. La plus grande partie des corps mis en présence resteraient donc libres, mais une très-petite fraction de leurs masses entreraient en combinaison avec dégagement de chaleur.

En appliquant ces données à l'expérience de M. Deville, on peut dire, selon M. Lieben, que la plus grande partie des deux gaz est restée dissociée dans cette expérience, et que la portion de chlorure

ammonique formée a été assez petite pour n'influencer en rien la densité de vapeur.

Il est vrai qu'on peut dire aussi le contraire, et qu'entre ces deux manières de voir, il est impossible de décider *a priori;* mais l'explication de M. Lieben prouve qu'il ne suffit pas pour résoudre la question de démontrer que la rencontre du gaz ammoniac et de l'acide chlorhydrique à 350° produit un dégagement de chaleur; il faudrait en outre mesurer ce dégagement de chaleur.

M. Lieben a donc établi que l'expérience de M. Deville ne prouvait ni pour ni contre l'hypothèse de la dissociation, et que, jusqu'à une démonstration plus rigoureuse du contraire, on pouvait continuer à admettre cette hypothèse pour expliquer les densités de vapeurs anomales.

Enfin les travaux que M. Wurtz a exécutés récemment sur le chlorhydrate d'amylène [composé d'acide chlorhydrique (chlore et hydrogène) et d'amylène (carbone et hydrogène)], et sur le bromhydrate d'amylène [composé d'amylène et d'acide bromhydrique (brome et hydrogène)] (voir *Pseudo-alcools*), ont donné une confirmation éclatante à l'hypothèse de M. Lieben.

Lorsqu'on détermine la densité de vapeur de ces corps à une température suffisamment basse, ces densités correspondent à deux volumes conformément à la loi d'Ampère, de plus elles sont normales parce qu'elles restent constantes entre des limites de température assez étendues; de 94°—194° pour le chlorhydrate d'amylène.

Au contraire, lorsqu'on dépasse une certaine température, ces corps commencent à se dissocier, le chlorhydrate, en acide chlorhydrique et amylène, le bromhydrate, en amylène et acide bromhydrique; leur densité de vapeur devient alors plus faible, et il arrive même un moment où la dissociation étant à peu près complète, la densité observée paraît correspondre à 4 volumes. Par le refroidissement, les éléments dissociés se réunissent de nouveau. Toutefois des traces de gaz chlorhydrique ou bromhydrique non combinés se retrouvent après l'expérience, attestant ainsi la décomposition passagère que le chlorhydrate ou le bromhydrate a éprouvée. Si, pendant le refroidissement, l'amylène ne se combine pas de nouveau en totalité avec l'acide devenu libre à une température élevée, c'est que ces corps n'ont pas à froid assez d'affinité pour se saturer intégralement, comme cela a lieu pour les éléments du chlorure ammonique (ammoniaque et acide chlorhydrique).

Enfin M. Wurtz a montré tout récemment qu'il se dégage de la chaleur, lorsqu'on dirige un courant d'amylène et un courant d'acide bromhydrique dans un ballon, en chauffant ce dernier à une température où le bromhydrate d'amylène, sans être complétement dissocié, a cependant une tension de dissociation déjà assez considérable.

Ces belles expériences de M. Wurtz, montrent dès lors quelle est la véritable interprétation que l'on doit donner des travaux de M. Deville, et résolvent la question en faveur de l'hypothèse d'Ampère.

Quoi qu'il en soit en théorie, il n'en est pas moins vrai que dans la pratique, on s'exposerait à commettre des erreurs en se fondant exclusivement sur les densités de vapeur pour déterminer les poids moléculaires. Que cela soit dû ou non à une dissociation, ces densités peuvent nous tromper et des moyens de contrôle propres à vérifier les poids moléculaires qu'elles nous fournissent sont nécessaires.

On connait un composé d'hydrogène et de carbone (gaz des marais). Ce composé gazeux a une densité telle que son poids moléculaire, déduit de cette densité, est égal à 16; ce poids est-il exact? l'analyse démontre que le gaz des marais contient $\frac{3}{4}$ de son poids de carbone et $\frac{1}{4}$ d'hydrogène; si donc son poids moléculaire est 16, ce poids est formé de 12 parties de carbone correspondant à 1 ou plusieurs atomes de ce corps(*), et de 4 parties d'hydrogène = 4 atomes, puisque l'atome d'hydrogène pèse 1.

L'atome étant une masse indivisible par les agents chimiques, la plus petite quantité d'hydrogène qui, dans le composé dont il s'agit, puisse être remplacée par un autre corps, est égale à 1, c'est-à-dire au quart de l'hydrogène contenu dans la substance; si donc le poids moléculaire du gaz des marais est en réalité 16, au $\frac{1}{4}$, ou aux $\frac{2}{4}$, ou aux $\frac{3}{4}$, ou aux $\frac{4}{4}$, de l'hydrogène on pourra substituer un autre corps simple.

Si, par contre, le poids moléculaire du gaz des marais n'était que 8, ce gaz serait composé de 6 de carbone et de 2 d'hydrogène. On ne pourrait donc remplacer que la moitié ou la totalité, mais jamais le quart de ce dernier élément par un autre.

Si enfin le poids moléculaire était 32, il y aurait 8 d'hydrogène, et ce métalloïde pourrait être remplacé par huitièmes.

Or, dans le gaz des marais, l'hydrogène est remplaçable par quarts.

(*) Je dis un ou plusieurs parce que je ne suppose pas le poids atomique du carbone connu.

et seulement par quarts; son poids moléculaire déduit de sa densité de vapeur est donc exact. En résumé, les densités de vapeur donnent dans le plus grand nombre des cas les poids moléculaires exacts; cependant, comme il existe quelques exceptions, il faut toujours contrôler les résultats qu'on en déduit par le système des substitutions.

Poids atomiques. Deux méthodes sont usitées pour la détermination des poids atomiques. L'une est fondée sur ce fait, que les atomes représentent la plus petite quantité d'un corps qui puisse entrer en réaction; l'autre s'appuie sur les chaleurs spécifiques. Ces deux méthodes sont l'une et l'autre indispensables, parce qu'on ne peut pas toujours les employer indistinctement. Dans les cas où on peut les employer toutes deux, elles se prêtent un mutuel appui en se contrôlant l'une l'autre.

Première méthode. Pour déterminer le poids atomique d'un corps simple, il faut connaître d'abord les poids moléculaires du corps à l'état de liberté et de tous les composés ou au moins de la plus grande partie des composés qu'il forme; il faut connaître, en outre, la composition quantitative de ces derniers. On choisit alors, comme étant le poids de l'atome, le plus grand nombre qui divise exactement les poids de ce corps contenus soit dans sa molécule libre, soit dans celle de ses divers composés. En effet, une molécule ne peut contenir qu'un nombre entier d'atomes, puisque ceux-ci sont indivisibles; et le poids d'un nombre quelconque d'atomes est nécessairement toujours susceptible d'être divisé par celui d'un seul atome.

Un exemple est nécessaire pour bien faire comprendre ce qui précède, et comme nous avons hâte de justifier ce que nous avons dit au sujet de l'hydrogène, à savoir, que sa molécule contient 2 atomes, nous commencerons par la détermination du poids atomique de cet élément.

En comparant les poids de volumes égaux d'hydrogène libre, d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique, d'acide iodhydrique, d'acide cyanhydrique, d'acide sulfhydrique, d'acide sélénhydrique, d'acide tellurhydrique, d'ammoniaque, d'hydrogène phosphoré, d'hydrogène arsénié, d'éthylène, d'acide propionique; de vapeurs d'alcool, d'éther, d'acide acétique, d'acide formique et d'eau; on trouve pour les molécules de ces divers corps des poids qui, comparés à celui de la molécule d'hydrogène prise pour unité (et non à celui de l'atome que nous supposons encore inconnu), sont les suivants :

NOMS DES CORPS	POIDS DE LEURS MOLÉCULES RAPPORTÉS AU POIDS DE LA MOLÉCULE DE L'HYDROGÈNE =1	Composition quantitative de la molécule	
		QUANTITÉS D'HYDROGÈNE CONTENU DANS LA MOLÉCULE	QUANTITÉS DE:
Hydrogène libre.. . . .	1	1	0 autre corps.
Acide chlorhydrique.. .	18,25	1/2	17,75 de chlore.
Id. bromhydrique.. .	40,50	1/2	40 de brome.
Id. iodhydrique.. . .	64,00	1/2	63,5 d'iode.
Id. cyanhydrique. . .	13,5	1/2	13 de carbone et d'azote réunis.
Eau..	9	1	8 d'oxygène.
Acide sulfhydrique. . .	17	1	16 de soufre.
Acide sélénhydrique. . .	40,75	1	39,75 de sélénium.
Acide tellurhydrique.. .	63,5	1	61,5 de tellure.
Acide formique.	23	1	22 de carbone et oxygène réunis.
Ammoniaque.	8,5	3/2	7 d'azote.
Hydrogène phosphoré. .	17	3/2	15,5 de phosphore
Hydrogène arsénié.. . .	39	3/2	37,5 d'arsenic.
Acide acétique..	30	2	28 de carbone et oxygène réunis.
Éthylène.	14	2	12 de carbone.
Acide propionique.. . .	37	3	34 de carbone et oxygène réunis.
Alcool.	23	3	20 de carbone et oxygène réunis.
Éther..	37	5	32 de carbone et oxygène réunis.

On voit, à l'inspection de ce tableau, que le plus grand commun diviseur des nombres $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2, 3, 5 qui expriment les poids d'hydrogène contenu dans les molécules des divers corps examinés est $\frac{1}{2}$. $\frac{1}{2}$ représente donc le poids de l'atome de ce corps. Tous les poids exprimés dans ce tableau se rapportant à la molécule d'hydrogène, dire que l'hydrogène a un atome qui pèse $\frac{1}{2}$, c'est dire que son atome pèse la moitié moins que sa molécule.

Si l'on veut prendre pour unité le poids de cet atome au lieu de prendre pour unité le poids de la molécule, celle-ci devient égale

à 2, et tous les nombres qui figurent dans le précédent tableau se trouvent doublés. Le tableau prend alors la forme suivante :

NOMS DES CORPS	POIDS MOLÉCULAIRES RAPPORTÉS AU POIDS DE L'ATOME D'HYDROGÈNE	Composition quantitative de la molécule	
		QUANTITÉS D'HYDROGÈNE CONTENU DANS LA MOLÉCULE	QUANTITÉS DE :
Hydrogène libre.	2	2	0 d'autres corps
Acide chlorhydrique. . .	36,5	1	35,5 de chlore.
Acide bromhydrique. . .	81	1	80 de brome.
Acide iodhydrique. . . .	128	1	127 d'iode.
Acide cyanhydrique. . .	27	1	26 de cyanogène.
Eau.	18	2	16 d'oxygène.
Acide sulfhydrique. . .	34	2	32 de soufre.
Acide sélénhydrique. . .	81,50	2	79,50 de sélénium.
Acide tellurhydrique. . .	131,0	2	129 de tellure.
Acide formique.	46	2	44 de carbone et oxygène.
Ammoniaque.	17	3	14 d'azote.
Hydrogène phosphoré. .	34	3	31 de phosphore.
Hydrogène arsénié. . . .	78	3	75 d'arsenic.
Acide acétique.	60	4	56 de carbone et oxygène.
Éthylène.	28	4	24 de carbone.
Acide propionique. . . .	74	6	68 de carbone et oxygène réunis.
Alcool.	46	6	40 de carbone et oxygène.
Éther.	74	10	64 de carbone et oxygène.

Maintenant que voilà justifiée notre hypothèse d'une molécule d'hydrogène composée de deux atomes, nous chercherons, toujours par le même procédé, à déterminer le poids atomique de l'azote, mais en rapportant, selon l'usage, tous les poids moléculaires au poids de l'atome et non plus au poids de la molécule d'hydrogène.

A cet effet, nous examinerons comme précédemment les poids moléculaires et la composition de divers composés azotés, volatils, tels que le protoxyde et le bioxyde d'azote, l'hypoazotide, l'acide azotique hydraté et anhydre et l'ammoniaque ; nous pourrons former ainsi le tableau suivant :

NOMS DES CORPS	POIDS DE LA MOLÉCULE RAPPORTÉ A CELUI DE L'ATOME D'HYDROGÈNE = 1	TENEUR DES CORPS EN AZOTE	TENEUR DES CORPS EN :
Protoxyde d'azote. . . .	44	28	16 d'oxygène.
Bioxyde d'azote.	30	14	16 d'oxygène.
Hypoazotide..	46	14	32 d'oxygène.
Acide azotique hydraté.	63	14	49 d'oxygène et d'hydrogène réunis.
Acide azotique anhydre.	108	28	80 d'oxygène.
Ammoniaque.	17	14	3 d'hydrogène.
Azote.	28	28	0 d'autres corps.

On voit que l'azote entre dans la molécule des divers corps qui figurent dans ce tableau pour un poids égal tantôt à 14, tantôt à 28. 14 étant le plus grand commun diviseur de ces nombres représentera le poids atomique de l'azote. Il faudrait, pour fausser ces conclusions, qu'on découvrît une nouvelle combinaison de l'azote dans la molécule de laquelle entrerait une quantité de ce métalloïde égale à un sous-multiple de 14.

Deuxième méthode. Cette méthode est due à Dulong et Petit.

Connaissant déjà les poids atomiques de plusieurs corps, ces savants reconnurent que, pour élever de 1 degré de chaleur des poids de divers corps simples proportionnels à leurs poids atomiques, il faut toujours la même quantité de chaleur. Ainsi, pour élever de 1 degré 23 grammes de sodium, 32 grammes de soufre, 118 grammes d'étain, 31 grammes de phosphore, etc., il faut une même quantité de chaleur que nous représenterons provisoirement par la lettre P.

Comme nous savons d'ailleurs que la chaleur spécifique ou capacité calorifique est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré l'unité de poids d'un corps, cherchons la chaleur spécifique des quatre éléments ci-dessus en fonction de P.

P élève de 1 degré 23 grammes de sodium, or il est évident que, pour élever également de 1 degré 1 gramme, c'est-à-dire 23 fois moins de cet élément, il faudrait aussi 23 fois moins de chaleur, c'est-à-dire $\frac{P}{23}$. $\frac{P}{23}$ représente donc la capacité du sodium pour la chaleur.

On trouverait de même que la capacité calorifique du soufre est $\frac{P}{32}$, celle de l'étain $\frac{P}{118}$, celle du phosphore enfin $\frac{P}{31}$.

On voit que les chaleurs spécifiques décroissent quand les poids atomiques augmentent et cela dans le même rapport; si bien que les poids atomiques étant 1, 2, 4, 8, 16, etc., les chaleurs spécifiques seront : $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, etc.

L'arithmétique nous apprend que si les deux facteurs d'une multiplication subissent des modifications telles que l'un d'eux, devienne 2, 3, 4, 5 fois plus petit quand l'autre devient 2, 3, 4, 5 fois plus grand, le produit est invariable. On doit donc obtenir toujours sensiblement le même nombre lorsqu'on multiplie les chaleurs spécifiques de divers corps (que l'on trouve à l'aide de moyens physiques) par les poids atomiques de ces mêmes corps.

Ainsi, le produit du poids atomique du sodium par sa chaleur spécifique sera $\frac{P \times 23}{23} = P$. Le produit du poids atomique du soufre par sa chaleur spécifique sera $\frac{P \times 32}{32} = P$.

Le nombre constant P a été déterminé numériquement, il est sensiblement égal à 6,666.

Veut-on connaître le poids atomique d'un corps simple, on détermine sa chaleur spécifique; soit C cette chaleur, et soit x son poids atomique inconnu, on a :

$$C \times x = 6,666; \text{ d'où l'on tire } x = \frac{6,666}{C}.$$

On trouve donc le poids atomique en divisant le nombre 6,666 par la chaleur spécifique, résultat de l'expérience.

Dulong et Petit ont exprimé cette loi en disant que les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques.

Pour que cette méthode puisse être employée, il faut que les corps soient dans des états semblables lorsqu'on en détermine la chaleur spécifique. Ainsi, la chaleur spécifique des gaz ne pourrait pas servir à la détermination de leur poids atomique. Mais, dans ce cas, on arrive au résultat cherché par un moyen détourné.

M. Vœstyn a reconnu que, dans les corps composés, chaque atome conserve sa chaleur spécifique. Si un corps composé contient dans sa molécule 2, 3, 4 atomes simples, le produit de sa chaleur

spécifique par son poids moléculaire sera 2, 3, 4 fois le nombre constant 6,666.

Si donc on veut avoir le poids atomique d'un gaz, on l'engage dans une combinaison qui puisse prendre l'état solide et dont on détermine la chaleur spécifique; on multiplie le nombre qui représente cette capacité calorifique par le poids moléculaire de la combinaison et en divisant le produit par 6,666, on a pour quotient le nombre des atomes qui constituent la molécule. L'analyse du composé étant faite, et le poids atomique de l'un de ses éléments constituants étant connu, le poids atomique de l'autre s'en déduit naturellement.

Soit, par exemple, qu'on veuille trouver par ce moyen le poids atomique de l'oxygène, on le combinera à l'hydrogène et l'on déterminera la chaleur spécifique de l'eau formée, ou plutôt on saura qu'elle est égale à 1, puisque la chaleur spécifique de l'eau a été prise pour unité de chaleur spécifique; d'un autre côté, on déterminera le poids moléculaire de l'eau et on le trouvera égal à 18. Or, 18 contenant 3 fois 6, on en conclura que l'eau contient 3 atomes; enfin l'analyse de l'eau a été faite et a montré que 18 d'eau contiennent 16 d'oxygène et 2 d'hydrogène. Nous savons d'ailleurs que le poids de l'atome d'hydrogène est 1, nous devons en conclure que l'atome d'oxygène pèse 16. En effet, s'il pesait moins de 16, il y en aurait plus d'un dans la molécule de l'eau et comme celle-ci contient déjà 2 atomes d'hydrogène, elle contiendrait plus de 3 atomes, ce qui serait en contradiction avec les conclusions déduites de la capacité de l'eau pour la chaleur.

On a vu qu'au lieu de diviser 18 par 6,666 nous l'avons divisé seulement par 6. C'est qu'en effet le nombre P n'est pas absolument constant et varie entre 6 et 7; en prenant 6,666, nous n'avons fait que prendre une moyenne. Ceci, du reste, n'infirme en rien la loi ni les résultats qu'on en déduit. Les chaleurs spécifiques ne sont qu'approchées, parce qu'on ne peut point connaître la quantité de chaleur qu'absorbe un corps pour se dilater en même temps qu'il s'échauffe, quantité qui s'ajoute à la chaleur spécifique trouvée et fausse les résultats; mais ce léger désaccord entre la théorie et l'expérience n'a aucun inconvénient : il tend, il est vrai, à donner des poids atomiques seulement approchés; heureusement l'approximation est assez grande pour que les analyses des composés dans lesquels entrent les corps dont on cherche le poids atomique suffisent à fixer complétement ces derniers.

Soit à déterminer le poids atomique de l'argent, nous diviserons le nombre 6,666 par sa chaleur spécifique 0,05701 et nous obtiendrons ainsi $\frac{6,666}{0,05701} = 117$; si, d'un autre côté, nous combinons l'argent au chlore et que nous fassions l'analyse du chlorure d'argent, nous trouverons que pour 35,5 de chlore ce composé contient 108 d'argent.

35,5 représentant le poids d'un atome de chlore, on pourra considérer ce dernier comme combiné avec 1, 2, 3, 4.... etc., atomes d'argent. Or, dans ces diverses hypothèses, le poids atomique de l'argent serait 108, 54, 27,... etc.

D'un autre côté, on pourra supposer dans le chlorure d'argent un seul atome d'argent pour 2, 3, 4, 5... etc., atomes de chlore, de sorte que la quantité d'argent combiné à 35,5 de chlore ne représentât que la moitié, le quart, le cinquième... etc., du poids de son atome. Dans ces diverses hypothèses le poids atomique de l'argent serait 216, 324, 432, 540,... etc.

On peut faire d'autres hypothèses encore; mais, quelles qu'elles soient, elles donnent toutes pour le poids atomique de l'argent des valeurs qui s'éloignent considérablement du nombre 117 trouvé par la chaleur spécifique. Une seule supposition donne une valeur qui s'accorde sensiblement avec ce nombre, c'est celle dont on déduit le poids atomique 108; 108, devra donc être considéré comme le vrai poids atomique de l'argent (*).

Il nous reste maintenant à faire connaître les poids atomiques des différents corps simples. Comme nous avons déjà fait remarquer que ces poids ne se confondent point avec les anciens équivalents dont très-souvent ils représentent des multiples et avec lesquels ils ont même quelquefois des rapports moins simples, il est nécessaire aussi de les mettre en regard avec ces anciens équivalents; d'autant plus que la plupart des ouvrages élémentaires français emploient encore ces derniers.

Nous donnons par suite ci-après une table formée de 4 colonnes dont la première contient les noms des corps élémentaires, la deuxième les symboles par lesquels on représente ordinairement

(*) Trois corps, le bore, le silicium et le carbone ont un poids atomique qui ne correspond pas à celui qu'on déduirait de leur chaleur spécifique. Mais ces trois corps affectant divers états allotropiques dans chacun desquels leur chaleur spécifique varie. Cette exception ne prouve pas contre la loi.

ces corps, la troisième leur poids atomique et la quatrième leur équivalent.

Dans cette table nous avons marqué d'un astérisque les corps qui sont assez peu importants et assez peu connus pour que nous n'ayons pas à en faire l'histoire détaillée.

NOMS DES ÉLÉMENTS	SYMBOLES QUI LES REPRÉSENTENT	POIDS ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS
Hydrogène.	H	1	1
Chlore.	Cl	35,5	35,5
Brome.	Br	80	80
Iode..	I ou Io	127	127
Fluor.	Fl	19	19
Oxygène.	O	16	8
Soufre..	S	32	16
Sélénium..	Se	79,50	39,75
Tellure.	Te	129	64,5
Bore..	B	11	11
Carbone.	C	12	6
Silicium.	Si	28	21
Zirconium*..	Zr	89,6	33,6
Étain.	Sn	118	59
Titane*.	Ti	50	25
Thorium*.	Th	231,5	57,87
Azote.	Az	14	14
Phosphore.	P ou Ph	31	31
Arsenic.	As ou Ar	75	75
Antimoine.	Sb	122	122 ou 61
Bismuth.	Bi	210	155
Potassium.	K	39	39
Sodium.	Na	23	23
Lithium*..	Li	7	7
Césium*.	Cs	133,036	133,036
Rubidium*..	Rb	85,36	85,36
Thallium*.	Tha	204	204
Argent..	Ag	108	108
Baryum.	Ba	137	68,5
Strontium.	St ou Sr	87,5	43,75
Calcium.	Ca	40	20
Magnésium.	Mg	24	12
Glucinium*..	Gl	14	7
Yttrium*..	Yt	64,30	32,18
Erbium*..	Erb	Inconnu.	Inconnu.

NOMS DES ÉLÉMENTS	SYMBOLES QUI LES REPRÉSENTENT	POIDS ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS
Therbium*.	The	Inconnu.	Inconnu.
Cérium*.	Ce	92	46
Lantane*.	La	92,8	46,4
Didyme*.	Di	96	48
Plomb.	Pb	207	103,5
Mercure.	Hg	200	100
Cuivre.	Cu	63	31,5
Zinc..	Zn	65,02	32,51
Cadmium..	Cd	112	56
Nickel.	Ni	59	29,5
Cobalt.	Co ou Cb	59	23,5
Chrome.	Cr	53,5	26,75
Manganèse.	Mn	55	27,5
Fer.	Fe	56	28
Molybdène*.	Mo	96	48
Tungstène*..	W ou Tu	184	92
Vanadium*..	V	68,5	68,5
Uranium*.	U	120	60
Aluminium.	Al	27,5	13,75
Niobium*..	Nb	94	
Pélopium*.	Pe	Inconnu.	Inconnu.
Tantale*.	Ta	230,5	92,2 (*)
Or..	Au	196,5	98,25
Platine..	Pt	197	98,5
Osmium*.	Os	197	98,5
Iridium*..	Ir	197	98,5
Rhodium*.	Rh	104	52
Palladium*..	Pd	106,5	53,25
Ruthénium*.	Ru	104	52
Indium*.	In	Inconnu.	35,919

NOTATION, FORMULES ET ÉQUATIONS CHIMIQUES

La notation chimique a pour objet de représenter les divers corps connus par des formules abrégées qui indiquent à la fois leur poids moléculaire, leur composition qualitative et leur composition quantitative; elles permettent de mieux saisir le sens des diverses réactions.

(*) Les poids atomiques du tantale et du niobium viennent d'être modifiés par M. Marignac.

Pour construire ces formules on a pris un symbole qui représente l'atome (l'atome et non la molécule) de chaque corps simple; ce sont ces symboles que nous avons placés dans le tableau précédent. Ces symboles s'obtiennent d'ordinaire en prenant la première lettre du nom du corps, ainsi O pour l'oxygène S pour le soufre(*), etc. Quand il y a plusieurs corps dont le nom commence par la même lettre, on conserve cette première lettre seule pour désigner celui d'entre eux qui est le plus anciennement connu et on prend pour symbole des autres les deux premières lettres de leur nom. C'est ainsi que : soufre, sélénium, silicium, strontium, commençant tous par S, S signifie le soufre, tandis que pour le silicium on a pris Si, pour le sélénium Se, pour le strontium St.

Il y a pourtant quelques exceptions à cette règle : quelquefois, au lieu des deux premières lettres on prend la première et une de celles qui se trouvent dans le corps du mot. Ainsi de arsenic on a fait As, de stannum (étain) Sn, de stibium (antimoine) Sb, de hydrargyrum (mercure) Hg.

Enfin de même que quelques symboles sont tirés du latin comme les trois derniers, il en est qui sont tirés de l'allemand. Le symbole du tungstène est W de l'allemand Wolfram.

Tous les corps simples étant indiqués par un symbole qui représente non-seulement leur nature, mais encore le poids de leur atome, rien n'est simple comme de représenter une molécule composée. Il suffit d'écrire à côté les uns des autres les divers atomes qui la constituent, en mettant au-dessus de chacun d'eux un exposant qui en indique le nombre. On se dispense de mettre cet exposant lorsqu'il est égal à 1. Ainsi SO^3 représente une molécule composée formée d'un atome de soufre et de 3 atomes d'oxygène.

Dans l'écriture symbolique on est convenu d'écrire toujours le premier, celui des divers composants qui est le plus électro-positif. Mais cette règle n'est exactement suivie que pour les composés qui ne contiennent que deux éléments.

Il est clair que les formules dont nous parlons représentent la composition qualitative des corps. Il est clair aussi qu'elles représentent leur poids moléculaire. Une molécule ne pouvant avoir d'au-

(*) Plusieurs symboles s'employent barrés pour indiquer qu'on les prend avec la valeur qu'ils ont dans la notation atomique, et seulement pour éviter la confusion que l'on pourrait faire, plusieurs auteurs notant encore en équivalents.

tre poids que la somme des poids des atomes qu'elle renferme, il suffit, pour savoir combien elle pèse, de multiplier le poids atomique de chaque élément par son exposant et d'additionner tous les produits. Ainsi la glycérine ayant pour formule $C^3H^8O^3$, son poids moléculaire sera égal :

	Au poids de 3 atomes de carbone. .	$3 \times 12 = 36$
+	Au poids de 8 atomes d'hydrogène.	$8 \times 1 = 8$
+	Au poids de 3 atomes d'oxygène. .	$3 \times 16 = 48$
	En tout.	92

Enfin, ces formules représentent aussi la composition centésimale des corps. Connaissant la quantité des divers éléments contenus dans un certain poids du composé qui est celui de sa molécule, on arrive par une simple proportion à connaître sa composition centésimale.

Soit par exemple, à chercher la composition centésimale de l'acide acétique $C^2H^4O^2$, on déduira d'abord de cette formule que la molécule de cet acide pèse 60, et contient 2 atomes $= 24$ de carbone, 4 atomes $= 4$ d'hydrogène, et 2 atomes ou 32 d'oxygène.

On posera ensuite les trois proportions :

1° $60 : 24 :: 100 : x$, d'où $x = \frac{24 \times 100}{60} = \frac{24 \times 10}{6} = 40$

2° $60 : 4 :: 100 : x$, d'où $x = \frac{4 \times 100}{60} = \frac{4 \times 10}{6} = 6,666$

3° $60 : 32 :: 100 : x$, d'où $x = \frac{32 \times 100}{60} = \frac{32 \times 10}{6} = 53,333$

Nous savons maintenant comment, à l'aide d'une formule, on peut connaître la composition quantitative et qualitative, et le poids moléculaire du composé qu'elle représente. Il nous reste à voir comment, étant donné un corps, on peut en établir la formule ; c'est l'autre côté du problème.

Pour établir les formules d'un corps composé, on recherche d'abord par l'analyse quelle est sa composition en centièmes ; puis on détermine son poids moléculaire. Par une série de proportions on cherche ensuite quelle est la composition d'un poids de cette substance que l'on a reconnu représenter le poids de sa molécule. Enfin, on divise les quantités de ses divers éléments par leur poids atomique ; le quotient montre combien il y a d'atomes de chacun d'eux. Il suffit, en dernier lieu, d'écrire à côté les uns des autres, en commençant par le plus électro-positif, les symboles qui expriment les divers atomes, et de surmonter ces symboles d'un exposant qui indique le nombre de ces atomes.

Appliquons cette règle à un exemple particulier : soit à établir la formule de l'acide propionique. Nous ferons l'analyse de cet acide et nous verrons qu'il contient en centièmes 48,648 de carbone, 43,243 d'oxygène, et 8,108 d'hydrogène (ces chiffres additionnés donnent 99,999 ou 100 à 1 millième près).

Nous rechercherons ensuite son poids moléculaire que nous trouverons égal à 74.

Cela fait nous poserons les trois proportions :

1° 100 : 48,648 :: 74 : x, d'où $x = 35,999$, sensiblement 36

2° 100 : 43,243 :: 74 : x, d'où $x = 31,999$, sensiblement 32

3° 100 : 8,108 :: 74 : x, d'où $x = 5,999$, sensiblement 6

Ainsi donc, une molécule d'acide propionique pèse 74 et contient 36 de carbone, 6 d'hydrogène et 32 d'oxygène.

L'atome de carbone pesant 12, nous aurons le nombre d'atomes de ce corps contenus dans la molécule d'acide propionique en divisant par 12 le poids qu'elle en renferme, c'est-à-dire 36, et comme $\frac{36}{12} = 3$, nous en conclurons qu'elle contient 3 atomes de carbone.

De même, l'atome d'oxygène pesant 16, nous diviserons par 16 le poids d'oxygène que la molécule renferme : $\frac{32}{16} = 2$, l'acide propionique renferme donc 2 atomes d'oxygène.

Enfin, l'atome d'hydrogène pèse 1, et comme il y a 6 d'hydrogène, nous en conclurons que l'acide propionique renferme 6 atomes de cet élément, puisque $\frac{6}{1} = 6$.

La formule de l'acide propionique sera donc $C^3H^6O^2$.

Quelquefois on est obligé d'indiquer qu'un certain nombre de molécules d'un même corps interviennent dans une réaction. On place alors, à gauche de la formule, un coefficient indiquant ce nombre. C'est ainsi que, pour exprimer 3 molécules d'acide propionique, on écrira $3C^3H^6O^2$.

Enfin, pour se rendre un compte exact des réactions, on est dans l'usage de les représenter par des équations. Dans ces équations le premier membre contient les formules des divers corps qui entrent en réaction précédés d'un coefficient qui indique combien de molécules réagissent, et le second membre, qui est séparé du premier par le signe =, contient les formules des produits qui se forment dans la réaction. Comme rien ne se perd dans les actions chimiques, il est clair que le second membre de l'équation doit rigoureusement contenir tous les atomes qui existaient dans le premier, différemment groupés.

Comme exemple d'équation chimique nous représenterons la réaction qui donne naissance au chlorure de potassium KCl au moyen de l'acide chlorhydrique HCl, et de la potasse $KH\Theta$.

$$KH\Theta + HCl = KCl + H^2\Theta$$

Potasse.	Acide chlorhydrique.	Chlorure de potassium.	Eau.

L'atome de potassium, les deux atomes d'hydrogène, l'atome d'oxygène et l'atome de chlore qui font partie du premier membre, se retrouvent dans le second où ils sont seulement groupés d'une manière différente.

RADICAUX, ATOMICITÉ DES RADICAUX.

On désigne en chimie, sous le nom de radical, tout atome ou tout groupe d'atomes, susceptible soit de se transporter d'un composé dans l'autre par voie de double décomposition, soit d'exister à l'état de liberté et d'entrer directement en combinaison. Si le radical est constitué par un simple atome on le dit radical simple, s'il est constitué par des groupes atomiques on l'appelle radical composé. En somme, le mot radical simple est synonyme d'atome, et le mot radical composé indique un groupe d'atomes jouant le même rôle qu'un atome simple. Les formules suivantes permettent de se faire une idée claire de ce qu'on entend par radicaux.

$$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acide chlorhydrique.	Hydrate de potassium.	Chlorure de potassium.	Eau.

Les atomes H, Cl et K sont des radicaux simples parce qu'ils se sont transportés d'un composé dans l'autre par voie de double décomposition et qu'ils ne renferment chacun qu'un seul atome. Mais le résidu $H\Theta$ de la molécule de potasse s'étant également transporté de la même manière, doit être appelé radical composé bien qu'il ne soit point isolable. L'exemple suivant montre un radical composé isolable :

$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2$$

Éthylène.	Chlore.	Chlorure d'éthylène.

L'éthylène pouvant se combiner directement au chlore, comme le feraient certains corps simples, doit être considéré comme un radical composé.

La première propriété que l'on doit considérer dans un radical simple ou composé est sa capacité de saturation; nous la considérerons d'abord dans les radicaux simples, et pour ne point embrouiller les idées, nous nous servirons ici de préférence du mot atome.

Nous avons vu ailleurs que l'équivalent de l'oxygène, c'est-à-dire la quantité pondérale de ce corps qui se substitue à 1 d'hydrogène ou qui s'y combine est égale à 8, et que l'atome d'oxygène pèse 16, celui d'hydrogène pesant 1. C'est dire qu'un atome d'oxygène peut tenir la place de deux atomes d'hydrogène, ou se combiner avec deux atomes d'hydrogène.

Nous avons vu, d'autre part, que l'équivalent du chlore est, comme son poids atomique, 35,5, ce qui montre que l'atome de chlore ne se combine ou ne se substitue qu'à un seul atome d'hydrogène.

Nous tirerons cette conséquence des faits qui précèdent : pour se saturer, un atome de chlore exige deux fois moins d'hydrogène qu'un atome d'oxygène n'en exige; et pour exprimer ce fait nous dirons que le chlore est monoatomique, et que l'oxygène est diatomique.

Des considérations semblables nous montrant qu'un atome de bore peut se combiner à trois atomes de chlore, c'est-à-dire à trois atomes d'un corps monoatomique; qu'un atome de carbone peut se combiner à 4 atomes d'hydrogène ou de chlore, et qu'un atome de phosphore peut se combiner à 5 atomes de chlore, nous en conclurons que le bore est triatomique, le carbone tétratomique et le phosphore pentatomique.

On appelle donc monoatomiques les atomes ou les radicaux qui se combinent à 1 d'hydrogène ou en tiennent la place;

Diatomiques, ceux qui se combinent à 2 atomes soit d'hydrogène, soit d'un autre corps monoatomique, ou qui en tiennent la place;

Triatomiques, ceux qui se combinent à 3 atomes d'hydrogène ou d'un autre corps monoatomique, ou qui en tiennent la place, et ainsi de suite.

On aura peut-être remarqué que nous disons toujours : radicaux susceptibles de se combiner à *n* atomes d'hydrogène ou d'en tenir la place.

C'est qu'en effet se combiner à un atome ou s'y substituer est chose absolument semblable. Tout corps stable peut être considéré comme un édifice moléculaire en équilibre. Or, dans une molécule, chaque atome représentant une force, il faut absolument, pour qu'il

y ait équilibre, que la résultante des forces provenant de tous les autres atomes lui soit égale et contraire. Si nous considérons la molécule de l'alcool C^2H^6O, nous ne pouvons en concevoir l'équilibre qu'à la condition que la force représentée par un des 9 atomes qui la constituent soit exactement équilibrée par la résultante des forces représentées par les autres 8 atomes. Ainsi C^2H^6 doit représenter la même force que O, C^2H^5O la même force que H, C la même force que CH^6O, etc.

Ce point une fois établi, il est évident que substituer 1 atome de chlore, je suppose, à 1 atome d'hydrogène, c'est combiner cet atome de chlore avec le groupe atomique qui préalablement était uni à l'hydrogène, et était susceptible de l'équilibrer, qui a, par conséquent, la même valeur que 1 atome d'hydrogène isolé.

Pour trouver l'atomicité ou capacité de saturation des corps simples, on détermine le poids atomique de ces corps; on les combine ensuite avec la plus grande quantité possible soit d'hydrogène, soit d'un autre corps de même atomicité (chlore, brome, etc.). On voit ainsi avec combien de ces radicaux monoatomiques est susceptible de se combiner au maximum l'atome du corps simple que l'on étudie. Ce nombre représente son atomicité.

Soit, par exemple, à trouver l'atomicité du carbone. Après en avoir déterminé le poids atomique, on reprend l'étude de ses diverses combinaisons hydrogénées et l'on trouve que celle, dans laquelle un atome de carbone C est uni à la plus grande quantité d'hydrogène, a pour formule CH^4. On en conclut que le carbone est tétratomique. L'atomicité d'un corps simple représente donc la quantité maxima d'un radical monoatomique qui peut se combiner avec ce corps. Il ne faudrait pas croire cependant qu'un corps polyatomique ne puisse faire d'autres combinaisons que celles qui correspondent à son atomicité maxima. Loin de là, il peut généralement faire toutes les combinaisons ou tout au moins un grand nombre des combinaisons moins saturées que la théorie laisse prévoir. Ainsi, en considérant une combinaison tétratomique d'un radical R, $R^{iv}H^4$, nous pouvons dire que les combinaisons $R^{iv}H^3$, $R^{iv}H^2$, $R^{iv}H$ sont généralement possibles. Le cas se réalise très-bien pour l'étain. Ce métalloïde est susceptible de se combiner à 4 fois le radical composé monoatomique C^2H^5, en donnant le corps $Sn^{iv}(C^2H^5)^4$; mais à côté de cette combinaison, l'étain donne encore les composés $Sn^{iv}(C^2H^5)^3$, $Sn^{iv}(C^2H^5)^2$.

Plusieurs chimistes expriment le fait qui précède en disant qu'un même corps a plusieurs atomicités. Je préfère ne me servir du mot atomicité que pour indiquer la capacité de saturation maxima d'un corps, et considérer tous ceux de ses composés qui sont à un degré de combinaison inférieur comme des molécules non saturées, incomplètes.

Toutefois, comme il est bon d'avoir aussi un mot pour exprimer la valeur de substitution actuelle d'un atome ou d'un radical composé, nous désignerons cette propriété par le mot quantivalence, et nous dirons avec M. Hofmann; radicaux monovalents, bivalents, trivalents, etc.

Ainsi nous dirons que le plomb dont l'atomicité est égale à quatre n'est cependant que bivalent dans la plupart de ses combinaisons.

Nous exprimons la quantivalence d'un radical en surmontant le symbole qui le représente d'un certain nombre d'apostrophes. Cependant, afin de rendre la lecture plus facile, au delà de trois apostrophes nous employons de préférence les chiffres romains IV, V, VI, etc. Toutes les fois que le radical est monovalent nous ne mettons aucun signe. Ainsi :

$$\text{Cl} \quad \text{Θ}'' \quad \text{B}''' \quad \text{Ͼ}^{\text{iv}} \quad \text{P}^{\text{v}}$$

signifient : chlore monovalent, oxygène bivalent, bore trivalent, etc.

Il est bien important de remarquer que les apostrophes ou les chiffres romains marquent la valeur de substitution actuelle, la quantivalence d'un radical et non son atomicité. L'atomicité étant une valeur absolue, invariable, il est inutile de la marquer, elle est connue une fois pour toutes. La quantivalence, au contraire, variant suivant les composés dans lesquels un même radical est engagé doit être indiquée avec soin.

L'invariabilité de l'atomicité des corps simples permet de se rendre compte des radicaux composés. Ces derniers ne sont, en effet, que des molécules incomplètes, non saturées, qui ont une tendance naturelle à se compléter.

Ainsi le carbone Ͼ, étant saturé lorsqu'il est à l'état de gaz des marais $;H^4$, peut néanmoins n'être combiné qu'à 3, 2 ou 1 molécule d'hydrogène; mais alors les molécules qui en résultent sont incomplètes et tendent à se compléter en prenant autant d'hydrogène qu'il leur en manque pour passer à l'état complet $Ͼx^4$. Par suite, $;H^3$ ne pourra prendre qu'un atome monoatomique ; ce sera un ra-

dical monoatomique. CH^2 pourra prendre deux atomes monoatomiques ou un atome diatomique pour se compléter ; ce sera un radical diatomique. CH, enfin, pourra prendre trois atomes monoatomiques ou un atome triatomique pour se compléter; ce sera un radical triatomique.

En fait les trois radicaux ci-dessus n'existent pas à l'état de liberté, mais on peut les considérer comme faisant partie de certains composés. Ainsi on peut admettre que le radical.

CH^3 existe dans le chlorure de méthyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\ Cl\end{matrix}\right\}$

CH^2 — dans l'iodure de méthylène $\left.\begin{matrix}CH^{2\prime\prime}\\ I^2\end{matrix}\right\}$

CH — dans le chloroforme.. . . . $\left.\begin{matrix}CH^{\prime\prime\prime}\\ Cl^3\end{matrix}\right\}$

Comme on le voit par ces exemples, c'est encore par leurs combinaisons avec les corps monoatomiques qu'on détermine l'atomicité des radicaux composés. On ne saurait déduire la capacité de saturation d'un radical des combinaisons qu'il forme avec les radicaux polyatomiques. Ceux-ci, en effet, ont la propriété de s'accumuler indéfiniment dans les molécules. M. Kékulé en a donné une explication hypothétique, mais très-élégante et fort probable.

Soit, par exemple, un atome diatomique : M. Kékulé le représente par le symbole (*) qui indique deux centres d'attraction distincts. Il est clair que si à chacun de ces centres d'attraction vient s'adapter un atome monoatomique, l'atome diatomique sera saturé et incapable de se combiner à quelque autre corps que ce soit ; la molécule résultante aura la forme . Mais si cet atome se combine par chacun de ses centres attractifs avec un des centres attractifs d'un autre atome diatomique comme lui, la molécule prend la forme où l'on voit qu'il reste en α et en β deux

(*) Dans ces figures les cercles ou les ellipses représentent des atomes, et les points ou les lignes placés à l'intérieur, leurs centres d'attraction. Lorsque les atomes sont placés à côté les uns des autres, les lignes qui se font vis-à-vis indiquent des affinités qui se saturent réciproquement. De simples points placés en dehors des atomes vis-à-vis les points intérieurs de ces derniers indiquent des affinités non satisfaites. Ainsi veut dire un atome tétratomique et . signifie un atome tétratomique dont trois affinités sont satisfaites : deux par un atome diatomique et une par un atome monoatomique ; la quatrième restant libre.

centres attractifs non saturés. On pourrait avoir successivement la chaîne , et d'autres chaînes plus compliquées encore jusqu'à ce que deux atomes monoatomiques viennent, suivant l'heureusè expression de M. Kékulé, fermer la molécule en lui donnant la forme

ou ou

Les combinaisons avec les radicaux polyatomiques ne donnent donc aucune indication sur l'atomicité, et c'est toujours aux combinaisons avec les radicaux monoatomiques qu'il faut avoir recours pour déterminer cette dernière.

L'expérience a prouvé que les radicaux simples ou composés monoatomiques n'existent pas d'ordinaire à l'état de liberté sans se doubler, c'est-à-dire sans avoir une molécule formée de 2 fois leur atome ou de 2 fois le groupement atomique qui en tient la place.

Ainsi les radicaux H. Cl. Br., à l'état de liberté, existent sous la forme

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\}$$

et seulement sous cette forme. Il y a cependant à cette règle une exception connue : celle de l'hypoazotide dont la formule est AzO^2 et non $\left.\begin{matrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix}\right\}$.

Les radicaux diatomiques peuvent exister à l'état de liberté avec une molécule formée de 2 atomes, comme aussi avec une molécule formée d'un seul atome.

C'est ainsi que les radicaux O S Se Te ont des molécules représentées par les symboles :

$$\left.\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} S'' \\ S'' \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} Se'' \\ Se'' \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} Te'' \\ Te'' \end{matrix}\right\}$$

tandis que les symboles Hg'' Cd'' $C^2H^{4''}$ $C^3H^{6''}$ représentent à la fois l'atome et la molécule du mercure, du cadmium, de l'éthylène et du propylène. On ne connaît de radical simple triatomique que le bore, le thallium, l'or et le vanadium; et de radicaux composés triatomiques que l'allyle $\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \end{matrix}\right\}$, le bioxyde d'azote AzO et le cacodyle $\left.\begin{matrix} (CH^3)^2As''' \\ (CH^3)^2As''' \end{matrix}\right\}$. On ne peut rien savoir sur la constitution de la molécule du bore, du thallium, de l'or et du vanadium, dont la den-

sité de vapeur n'a pu être prise. Quant à l'allyle et au cacodyle, leur molécule est double; mais, d'un autre côté, celle du bioxyde d'azote est simple.

Les radicaux tétratomiques connus dont on peut prendre la densité à l'état de gaz ont un atome qui se confond avec la molécule.

Parmi les radicaux pentatomiques connus, les uns ont une molécule formée de 2 atomes comme l'azote; les autres, une molécule formée de 4 atomes comme le phosphore et l'arsenic.

Enfin le seul radical hexatomique que l'on ait à l'état de liberté, la benzine C^6H^{6vi} a une molécule qui correspond à la molécule libre de ce corps et au radical tel qu'il entre dans les combinaisons.

De ces faits il ressort que si les radicaux d'atomicité impaire ont une tendance à avoir, lorsqu'ils sont libres, une molécule double; certains d'entre eux peuvent cependant, à la manière des radicaux d'atomicité impaire, avoir une molécule simple et d'autres une molécule quadruple.

M. Delavaud, partant de l'opinion que les radicaux d'atomicité impaire ne peuvent jamais exister à l'état de liberté sans se doubler, a émis une hypothèse qui avait été déjà émise par M. Erlenmeyer, mais dont ce dernier chimiste n'avait pas déduit des conséquences aussi intéressantes; dans la pensée de M. Delavaud, cette hypothèse rend compte de la non-existence des radicaux d'atomicité impaire à l'état de liberté et du fait même de l'atomicité; elle peut se résumer en deux propositions :

1° Aucune molécule non saturée ne peut exister à l'état de liberté;

2° Tout atome polyatomique résulte de la réunion d'un certain nombre de sous-atomes monoatomiques capables de se saturer entre eux ou d'être saturés par d'autres radicaux. Ainsi, l'atome de phosphore P^v serait formé de cinq sous-atomes, et l'on aurait $P^v = (p^1p^1p^1p^1p^1)$. Cela admis, on s'explique facilement qu'un même radical puisse avoir plusieurs quantivalences, mais des quantivalences différant par un nombre pair d'unités; les atomes hexatomiques pouvant être hexavalents, tétravalents, bivalents ou neutres; et les atomes pentatomiques pouvant être pentavalents, trivalents ou monovalents.

En effet, prenons l'atome de carbone $C^{iv} = (cccc)$. Si les quatre sous-atomes sont saturés par quatre radicaux étrangers on aura $\left(\overset{1}{c}\,\overset{1}{c}\,\overset{1}{c}\,\overset{1}{c}\right)$ et le carbone C^{iv} fonctionnera avec son atomicité maxima. Mais pendant que deux C sont saturés par des radicaux étrangers

on peut supposer que les deux autres se saturent entre eux en donnant le carbone diatomique $C'' = \left(c — — cc\overset{1}{c}\,\overset{1}{c}\right)$. Enfin, les quatre sous-atomes se saturent-ils réciproquement, on a le carbone libre $C^{\circ} = (c — — cc — — c)$. Le carbone a donc une atomicité absolue égale au nombre de sous-atomes que renferme son atome chimique, c'est-à-dire à 4, il peut de plus être bivalent et neutre.

Prenons maintenant l'azote; son atomicité absolue est égale à cinq : son atome chimique renferme cinq sous-atomes. De plus, il peut fonctionner avec les quantivalences, 5, 3, 1, mais jamais il ne peut être neutre. Il faut, en effet, deux sous-atomes pour une saturation réciproque, et dès que le nombre de ces sous-atomes est impair, il en reste toujours au moins un de non saturé.

$$Az^{v} = (\overset{1}{az}\ \overset{1}{az}\ \overset{1}{az}\ \overset{1}{az}\ \overset{1}{az})$$

$$Az''' = (az — \quad — az\ \overset{1}{az}\ \overset{1}{az}\ \overset{1}{az})$$

$$Az' = (az — \quad — az\ az — \quad — az\ \overset{1}{az})$$

Si donc aucune molécule non saturée ne peut exister, l'atome d'azote tel que nous venons de le décomposer, ne pourra jamais former une molécule, et la molécule de l'azote libre renfermera toujours au moins deux atomes, pour que les deux sous-atomes restés non saturés dans chacun de ces derniers puissent se saturer réciproquement; la molécule de l'azote libre devient alors :

$$\left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\} = \begin{pmatrix} az — \quad — az\ az — \quad — az\ az \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ az — \quad — az\ az — \quad — az\ az \end{pmatrix}$$

L'hypothèse de M. Delavaud est ingénieuse, elle présente cependant plusieurs difficultés.

D'abord on ne voit pas comment les sous-atomes dont parle ce chimiste tiennent ensemble. Ainsi, dans le carbure d'hydrogène

$$CH^4 = \begin{pmatrix} H & H & H & H \\ | & | & | & | \\ c & c & c & c \end{pmatrix}$$

les quatre sous-atomes de carbone ne sont reliés par rien.

On pourrait cependant éluder cette difficulté, en admettant que les sous-atomes dont nous parlons, sont tous non mono, mais triatomiques, et en ne cherchant pas, bien entendu, à expliquer cette triatomicité, sans quoi on tomberait d'hypothèses en hypothèses jusqu'à l'infini. Dans ces conditions, chaque sous-atome échangerait 2 affinités

avec son voisin, et il lui en resterait une de libre, le carbure CH^4 serait alors

$$\left(\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ | & | & | & | \\ \circ\!\!-\!c & -\!\!-\,c & -\!\!-\,c & -\,c\!\!-\!\!\circ \end{array}\right)$$

La triatomicité des radicaux les plus simples et l'absence de tout radical monoatomique s'accorderaient très-bien avec la triatomicité de l'iode et la triatomicité probable des autres corps halogènes.

La variabilité de la quantivalence d'un corps s'expliquerait tout aussi bien avec cette triatomicité des sous-atomes. Soit par exemple l'oxyde de carbone, on aurait

$$\begin{array}{ccccc} O & c & & c & \\ | & \sqcap\!\sqcap & & \sqcap\!\sqcap & \\ \sqcup\!\sqcup & & \sqcup\!\sqcup & & | \\ & c & & c & O \end{array} = (c\,c\,c\,c\,o\,o) = CO$$

Malheureusement il est un fait qui renverse l'hypothèse de M. Delavaud, c'est l'existence du bioxyde d'azote AzO. Dans cette hypothèse, ce radical ne peut avoir qu'une atomicité impaire. En effet, si l'on a deux atomes, l'un d'atomicité paire, et l'autre d'atomicité impaire, de quelque manière qu'on les unisse, le produit aura toujours une atomicité impaire. D'un autre côté, il est impossible de douter que la formule AzO ne représente la vraie molécule du bioxyde d'azote. On ne peut, en effet, admettre ici aucune dissociation, puisque le corps dont il s'agit est gazeux. Or, une exception bien constatée suffit pour renverser une théorie absolue.

L'hypothèse de M. Delavaud a un autre inconvénient qui, même en dehors de l'exception que nous venons de signaler, nous aurait empêché de l'adopter. Elle sort des hypothèses permises dans les sciences expérimentales. C'est de la métaphysique. Dans les sciences expérimentales, les hypothèses ne doivent être que la généralisation, la systématisation des faits, qu'elles ne doivent jamais dépasser. La théorie de M. Delavaud dépasse les faits, puisqu'elle admet des sous-atomes dont rien ne manifeste l'existence. Si de telles hypothèses étaient permises, on pourrait en faire mille qui seraient aussi justifiées que celle de M. Delavaud et qui se combattraient réciproquement. Au lieu de nous tenir dans les limites de l'expérience, nous en arriverions ainsi à raisonner dans le vide comme les métaphysiciens du moyen âge.

Quant à nous, ne voulant pas aller au delà des faits, nous admettons que des molécules non saturées existent à l'état de liberté, parce que l'oxyde de carbone et beaucoup d'autres corps en fournissent les preuves, et nous admettons aussi que les radicaux d'atomicité impaire peuvent exister sans se doubler, parce que cela a lieu pour le bioxyde d'azote $Az\Theta$ et l'hypoazotide $Az\Theta^2$.

Ceci nous porte à examiner une idée de M. Wurtz qui voit une anomalie dans ce fait, que les molécules de l'arsenic et du phosphore sont P^4 et As^4, au lieu de P^2 et As^2, et que les molécules des métaux diatomiques sont Hg'', Zn'', Cd'' au lieu de Hg^2, Zn^2, Cd^2.

Cette idée ne paraît pas fondée. La loi d'Ampère ne dit pas qu'à égal volume, tous les gaz renferment le même nombre d'atomes, mais seulement qu'ils renferment le même nombre de molécules. S'il en était autrement, il faudrait établir une différence que rien ne justifie entre les corps simples et les corps composés. Dans ces derniers, en effet, le nombre d'atomes varie beaucoup d'un corps à l'autre, bien que le volume gazeux occupé par la molécule soit le même. Les poids moléculaires sont donnés par la loi d'Ampère, mais cette loi ne donne aucune indication sur les poids atomiques, c'est-à-dire sur le nombre d'atomes que la molécule renferme. Ce nombre peut être 1, 2, 4..., etc. il peut même varier pour un même corps comme le prouvent les phénomènes d'allotropie (*voir* Allotropie).

L'anomalie résiderait-elle dans cet autre fait, que des corps semblables comme l'azote et le phosphore n'ont pas des molécules semblablement constituées. Nous ne le pensons pas non plus. Analogie et ressemblance ne sont pas identité, et de ce que deux corps donnent naissance à beaucoup de composés semblables il ne faudrait pas en conclure que les deux séries doivent toujours être identiques. Enfin, en fût-il autrement que dans le cas des atomes d'atomicité paire, nous ne voyons pas pourquoi ce serait le mercure qui serait anomal, plutôt que l'oxygène. S'il fallait une anomalie, elle serait plutôt du côté de l'oxygène, puisque à l'exception de ce corps et de ses trois congénères, tous les radicaux connus d'atomicité paire, ont une molécule simple.

Selon nous, les molécules des corps simples sont de tous points analogues à celles des corps composés, et comme ces dernières peuvent renfermer, selon les cas, un nombre fort variable d'atomes. La molécule du phosphore P^4 et la molécule du mercure Hg ne sont pas plus une anomalie à nos yeux, que les molécules ΘH^2 ou $SeCl^4$.

TYPES MOLÉCULAIRES.

Il y a une trentaine d'années, M. Dumas, généralisant les faits jusqu'alors connus relativement à l'action que le chlore et le brome exercent sur les substances organiques, appliquait pour la première fois l'idée de type à la chimie.

Un composé constituait à ses yeux un type moléculaire, dans lequel un ou plusieurs atomes d'un corps auraient pu être remplacés par un ou plusieurs atomes d'un autre corps sans que le type fût altéré. Ainsi :

L'acide acétique.	$C^2H^4O^2$,
L'acide chloracétique.	$C^2H^3ClO^2$
L'acide bichloracétique.	$C^2H^2Cl^2O^2$,
Et l'acide trichloracétique.	$C^2H^1Cl^3O^2$.

appartenaient, selon M. Dumas, au même type, bien que, dans les trois derniers, l'hydrogène de l'acide acétique eût été partiellement remplacé par du chlore.

Laurent, poursuivant la même étude, émit plus tard une idée démontrée fausse depuis ; il admettait que les corps dérivés par substitution, se rapprochent toujours de ceux dont ils dérivent, par les plus grandes analogies de propriétés.

Plus tard encore, M. Williamson fit remarquer que l'alcool C^2H^6O, déjà regardé alors comme un hydrate du radical éthyle C^2H^5, peut être considéré comme dérivant d'une molécule d'eau par la substitution de l'éthyle à la moitié de l'hydrogène :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Eau. Alcool.

C'était un pas nouveau que venait de faire l'idée de type. On n'exigeait plus, pour ranger deux corps dans un même type, qu'ils fussent semblables de propriétés, il suffisait qu'ils fussent susceptibles de subir des métamorphoses analogues.

Enfin Gerhardt généralisa cette nouvelle manière de voir. Il rangea à côté les uns des autres des corps ayant des propriétés très-dissemblables. Ce qui constitua, dès lors, un type chimique, ce fut un système général de réactions, rien de plus.

L'acide acétique, l'eau et l'alcool furent, d'après cette idée, rangés dans un même type.

Ces trois corps, en effet, subissent un ensemble de transformations analogues.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;-\; \Theta \;=\; \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}$$

Acide acétique. Oxygène. Aldéhyde.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;-\; \Theta \;=\; \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}$$

Eau. Oxygène. Hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;-\; \Theta \;=\; \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}$$

Alcool. Oxygène. Hydrure d'éthyle.

Ainsi, l'acide acétique peut être privé de son oxygène et donner naissance à l'aldéhyde; l'eau peut également perdre son oxygène en donnant de l'hydrogène libre; l'alcool enfin peut être désoxydé et fournir de l'hydrure d'éthyle.

De même : lorsqu'on traite les trois corps précédents par le perchlorure de phosphore, ils échangent leur oxygène contre une quantité équivalente de chlore et se dédoublent en donnant un chlorure de chacun des deux radicaux qu'ils contiennent :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;+\; \mathrm{PCl^5} \;=\; \mathrm{PCl^3\Theta} \;+\; \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} \;+\; \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Acide acétique, Perchlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore. Chlorure d'acétyle. Acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;+\; \mathrm{PCl^5} \;=\; \mathrm{PCl^3\Theta} \;+\; \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} \;+\; \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Eau. Perchlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore. Acide chlorhydrique. Acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;+\; \mathrm{PCl^5} \;=\; \mathrm{PCl^3\Theta} \;+\; \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} \;+\; \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Alcool. Perchlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore. Chlorure d'éthyle. Acide chlorhydrique.

En prenant le mot type dans cette acception on ne préjugeait rien sur le groupement réel des atomes dans la molécule, on ne préjugeait rien non plus sur les analogies de propriétés que peuvent présenter les corps. On cherchait uniquement à exprimer les réactions d'une manière plus frappante et à rapprocher entre elles celles qui se ressemblent.

Si deux corps obéissaient à deux systèmes différents de réactions,

ils devaient être considérés comme appartenant à deux types différents.

Si un corps obéissait à la fois aux deux systèmes de réactions qui caractérisaient deux types, il était considéré comme appartenant à ces deux types à la fois, et la forme que l'on donnait à sa formule devait être différente, selon qu'on voulait le représenter subissant l'une ou l'autre de ces deux séries de réactions.

On connaît un corps qui porte le nom d'aldéhyde et qu'on formulait généralement $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$ en le rapportant au même type que l'hydrogène. On indiquait ainsi que ce corps se comporte, dans un certain nombre de réactions, comme l'hydrogène; qu'il y a entre lui et un autre composé nommé acide acétique le même rapport qu'entre l'hydrogène et l'eau.

Mais vient-on à traiter l'aldéhyde par l'oxychlorure de carbone, la réaction suivante se produit :

$$C^2H^4O + COCl^2 = CO^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Aldéhyde.	Oxychlorure de carbone.	Anhydride carbonique.	Acide chlorhydrique.	Chloracétène.

Cette réaction est analogue à celle qui a lieu lorsqu'on fait agir l'oxychlorure de carbone sur l'eau.

$$H^2O + COCl^2 = CO^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Eau.	Oxychlorure de carbone.	Anhydride carbonique.	Acide chlorhydrique.	Acide chlorhydrique.

Pour exprimer cette dernière réaction, l'aldéhyde devait donc recevoir la formule $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ qui la rapprochait de l'eau.

Gerhardt, après avoir ainsi établi le sens du mot type, admit que toutes les réactions pouvaient être rapportées à quatre types principaux les contenant toutes.

Ces quatre types sont :

1° Le type hydrogène $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$

En substituant des radicaux simples ou composés soit à un seul de ces deux atomes d'hydrogène, soit à tous les deux, on obtenait les formules :

α. Des corps simples monoatomiques ;

β. Des radicaux composés isolables, de même atomicité ;

γ. De certains corps formés par l'union de deux radicaux monoatomiques différents, simples ou composés ;

δ. Des radicaux simples ou composés diatomiques, dont la molécule n'est formée que d'un seul atome ou d'un seul groupe en tenant lieu.

2° Le type acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$

On considérait comme appartenant à ce type tous les composés formés par la combinaison du chlore, du brome, de l'iode et du fluor, avec un radical monoatomique quelconque. Il était logiquement inutile : on pouvait le faire entrer dans le type hydrogène en remplaçant seulement dans ce dernier un atome d'hydrogène par un atome de chlore. On l'avait conservé néanmoins parce qu'il était commode dans la pratique.

3° Le type eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Dans ce type se rangeaient les composés que l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure peuvent former avec les divers radicaux monoatomiques, et une partie de ceux que ces mêmes corps forment avec les radicaux diatomiques.

Par exemple, en y remplaçant un H par K (symbole du potassium), on avait le composé $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta$, et en y remplaçant 2H par 2K, on avait le composé $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta$

Enfin, en substituant dans ces deux formules les symboles du soufre S, du sélénium Se et du tellure Te à celui de l'oxygène, on obtenait les formules

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S \quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}Se \quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}Te \quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S \quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}Se \quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}Te$$

de deux composés sulfurés, de deux composés séléniés et de deux composés telluriés du potassium.

4° Le type ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

A ce type appartenaient les corps qui dérivent de l'ammoniaque ou des composés dans lesquels l'azote de l'ammoniaque a été remplacé par du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine ou du bismuth.

A l'aide des quatre types précédents, on ne pouvait cependant représenter les formules et les réactions que d'un très-petit nombre des corps qui contiennent des radicaux polyatomiques. Pour remédier à cet inconvénient, Gerhardt créa les types condensés qui ne sont que les quatre types précédents doublés, triplés, etc.

On eut alors pour ces quatre types :

1° Le type hydrogène simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\} \quad \cdots\cdots \quad \left.\begin{matrix}H^n\\H^n\end{matrix}\right\}$$

2° Le type acide chlorhydrique simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\} \quad \cdots\cdots \quad \left.\begin{matrix}H^n\\Cl^n\end{matrix}\right\}$$

3° Le type eau simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 \quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 \quad \cdots\cdots \quad \left.\begin{matrix}H^n\\H^n\end{matrix}\right\}\Theta^n$$

4° Le type ammoniaque simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3 \quad \cdots\cdots \quad \left.\begin{matrix}H^n\\H^n\\H^n\end{matrix}\right\}Az^n$$

Enfin, on joignit à ces types les types condensés mixtes, formés par l'union d'une ou de plusieurs molécules d'eau avec une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, comme

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H^2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Les découvertes de ces dernières années ont beaucoup augmenté l'importance de ces types condensés.

On a objecté à ces types condensés que des corps comme l'eau, l'hydrogène ou l'ammoniaque condensés, n'existant pas, ne pouvaient servir de type.

Cette objection n'était pas fondée. Les condensations moléculaires dont il s'agit ne peuvent avoir lieu que sous l'influence de radicaux polyatomiques. On ne conçoit pas, l'oxygène étant saturé dans l'eau, pourquoi l'eau se doublerait. On conçoit fort bien, au contraire, que si deux atomes d'hydrogène pris dans deux molécules d'eau différentes sont remplacés par un radical diatomique indivisible, les deux molécules d'eau se trouvent rivées en une seule comme l'expriment les formules qui suivent :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Deux molécules d'eau.

$$\left.\begin{matrix}H\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Molécule double provenant de deux molécules d'eau soudées par le radical diatomique R''.

lorsque à l'hydrogène de l'un de ces types on substituait un radical composé contenant lui-même ce métalloïde, pour distinguer l'hydrogène de ce radical de celui qui restait de la formule primitive, on était convenu de donner, dans tous les cas, à ce dernier le nom d'hydrogène typique.

En remplaçant, par exemple, dans la formule de l'eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ un atome d'hydrogène par le radical éthyle C^2H^5 on avait la formule de l'alcool $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ qui renfermait un atome d'hydrogène typique.

Telle était la théorie des types dans sa plus large acception. Nous n'hésitons pas à le dire, cette théorie a fait son temps. Que peut-elle exprimer en effet? Ou bien un type exprime seulement un système général de réactions, et sert uniquement à mieux montrer les relations qui existent entre plusieurs corps; c'est dans ce cas un moyen mécanique qui peut rendre des services, mais qui ne mérite pas de s'élever au rang de théorie. Ou bien un type a la prétention de réunir en un faisceau, une série de corps fabriqués sur le même modèle, et dans ce cas il serait absurde, ainsi que le fait remarquer M. Kolbe, de supposer que la nature se soit limitée à quatre plans généraux dans lesquels tous les corps viendraient se classer. Ou bien enfin les types représentent les trois premiers degrés de condensation de la matière.

C'est cette opinion qui a été adoptée en dernier lieu par M. Wurtz. Mais il n'est pas difficile de concevoir que dans ce cas les types de Gerhardt sont insuffisants. Il faudrait autant de types qu'il y a d'atomicités différentes; et comme la condensation des radicaux polyato-

miques peut donner naissance à des radicaux nouveaux d'une atomicité très-élevée, le nombre des types devient indéfini.

Aujourd'hui d'ailleurs le problème que la chimie se propose de résoudre est changé. Il ne s'agit plus de classer des réactions, il s'agit de déterminer la structure intime de la molécule en établissant de quelle manière les atomes sont reliés entre eux. Ce problème, la chimie a déjà pu l'aborder et dans un grand nombre de cas, en chimie organique surtout, elle a pu le résoudre. Nos formules rationnelles ne représentent donc plus des types de double décomposition, elles ont pour but d'indiquer les liens qui existent entre les divers atomes constituant une molécule.

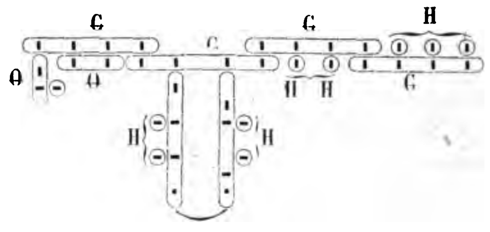
Pour se rendre compte de ces formules, si compliquées qu'elles puissent être, il suffit de savoir que les radicaux polyatomiques qui sont d'un côté de l'accolade, servent de lien aux radicaux d'atomicité diverse qui sont de l'autre côté. Ainsi la formule $\left.\begin{array}{c} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O$ signifie que dans l'alcool cinq atomes d'hydrogène sont directement unis au carbone, tandis que le sixième atome n'est relié avec lui que par l'intermédiaire de l'oxygène. On pourrait exprimer le même fait par une formule plus compliquée, par exemple, par la formule

$$\begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ \hline H^2 \\ OH \end{array}\right.$$

Le choix de la formule rationnelle dépend de ce que l'on veut indiquer. Dans un grand nombre de cas, les anciennes formules typiques suffisent. Quelquefois des formules du genre de celle qui précède font mieux ressortir à la fois la constitution et le système de réactions d'un corps. Toutefois dans ce dernier cas, il est ordinairement préférable d'employer les signes de M. Kékulé, à l'aide desquels on évite bien plus sûrement la confusion. Supposons, en effet, que l'on veuille donner la formule rationnelle de l'acide éthyl-crotonique $C^6H^{10}O^2$, on pourra l'écrire de diverses manières. Or, parmi ces diverses façons de l'écrire, deux paraîtront différentes, qui au fond indiquent la même structure. Ce sont les formules

$$\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C \\ C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ H^2 \\ \hline C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

qui traduites en dessins symboliques prennent l'une comme l'autre la forme suivante :



nous userons du reste de tous ces moyens de matérialiser pour ainsi dire notre pensée, adoptant dans chaque cas celui qui nous paraîtra à la fois le plus simple et le plus capable de s'imposer à l'esprit.

Avec la théorie des types, il semblerait logique d'éliminer les mots : hydrogène typique, oxygène typique, azote typique, etc. Cependant comme après tout, peu importe l'origine d'un mot lorsque ce mot est utile, nous conserverons celui-ci parce qu'il sert à désigner des faits importants.

Nous avons dit que dans les formules rationnelles les radicaux polyatomiques placés d'un côté de l'accolade, servent de lien entre ceux qui sont placés de l'autre côté, et nous avons donné comme exemple la formule de l'alcool $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H\alpha \end{matrix}\right\} O$ qui indique que l'hydrogène $H\alpha$ diffère de celui qui fait partie du groupe C^2H^5 en ce qu'il n'est relié au carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. De quelque manière que l'on écrive la formule de l'alcool, ce fait restera vrai, et il est dès lors utile de posséder un mot pour distinguer cet atome d'hydrogène $H\alpha$ de tous les autres. Le mot hydrogène typique ayant été employé jusqu'à ce jour dans cette acception, nous le conserverons.

Il en est de même de l'oxygène et de l'azote : nous appelons ces corps typiques dans tous les cas, où au lieu d'être unis par tous leurs centres d'attraction avec un même radical polyatomique, ils sont unis par chacun de ces centres avec des radicaux divers auxquels ils servent de lien.

SELS, ACIDES, BASES.

Lorsqu'on fait agir le sodium ou le potassium sur les composés hydrogénés du chlore, du brome, de l'iode ou du fluor, ou sur des

composés hydrogénés plus compliqués qui renferment de l'oxygène, ou l'un de ses congénères (soufre, sélénium, tellure), il arrive toujours dans le cas des composés chlorés, bromés, iodés ou fluorés, et très-souvent dans celui des composés oxygénés ou analogues, que le métal chasse une partie ou la totalité de l'hydrogène. Ce gaz se dégage alors à l'état de liberté, tandis que le métal prend sa place.

Cette réaction se produit très-facilement avec l'eau. Soumis à l'action du sodium, ce liquide échange la moitié ou la totalité de son hydrogène contre ce métal, en donnant de l'hydrate sodique ou de l'oxyde anhydre de sodium.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Eau. Sodium. Hydrate de sodium. Hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Eau. Sodium. Oxyde de sodium anhydre. Hydrogène.

Disons en passant que tous les corps qui résultent de la substitution d'un métal à la moitié de l'hydrogène d'une molécule d'eau ou de plusieurs molécules d'eau réunies portent le nom d'hydrates.

La réaction des métaux alcalins (potassium, sodium, etc.) sur les composés hydrogénés est trop générale pour pouvoir servir de base à quelque classification que ce soit. Mais le remplacement de l'hydrogène par un de ces métaux s'opère dans certains cas par un autre procédé moins général, qui, par suite, peut devenir un moyen de classification.

Nous pouvons remplacer l'hydrogène de l'acide chlorhydrique par du sodium, en faisant agir le métal sur cet acide directement

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Acide chlorhydrique. Sodium. Chlorure de sodium. Hydrogène.

mais nous pouvons encore arriver au même résultat, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'hydrate de sodium. Il se produit alors une double décomposition dans laquelle du chlorure de sodium et de l'eau prennent naissance

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acide chlorhydrique. Hydrate de sodium. Chlorure de sodium. Eau.

Tous les corps qui, au contact des hydrates métalliques, ont la propriété de subir une double décomposition dans laquelle l'hydrogène ou au moins une partie de l'hydrogène qu'ils contiennent est remplacé par un métal, en même temps qu'il se forme de l'eau, ont reçu le nom générique d'*acides*.

Les acides sont donc des composés hydrogénés dont l'hydrogène peut être remplacé, en totalité ou en partie, par des métaux, par voie de double décomposition à l'aide des hydrates métalliques. Leur hydrogène remplaçable prend le nom d'hydrogène basique.

Quant aux hydrates qui jouissent de la propriété de faire la double décomposition avec les acides, ils ont reçu le nom générique de bases.

Les bases sont donc des hydrates de métaux, ou de radicaux composés, susceptibles d'échanger leur métal ou leur radical composé contre l'hydrogène des acides par voie de double décomposition.

Nous avons vu plus haut que, lorsque d'un corps composé, on retranche un ou plusieurs des atomes qui le constituent, le résidu peut être considéré comme un radical d'une atomicité précisément égale à la somme de celles des atomes éliminés.

Si donc un acide renferme un ou plusieurs atomes d'hydrogène basique, et qu'on lui fasse perdre cet hydrogène, le résidu fonctionnera comme un radical d'une atomicité égale au nombre d'atomes d'hydrogène perdus par l'acide.

Soit, par exemple, l'acide sulfurique SO^4H^2; si on lui enlève H^2, le résidu SO^4 fonctionnera comme un radical diatomique. Prenons de même l'acide azotique AzO^3H; en ôtant H, nous aurons le résidu AzO^3 qui fonctionnera comme un radical monoatomique. De même, si dans l'eau H^2O, nous supprimons un atome d'hydrogène, nous aurons le résidu monoatomique OH. M. Cannizzaro a proposé de donner à ces résidus divers le nom de résidus halogéniques. SO^4 sera donc le résidu halogénique de l'acide sulfurique, AzO^3, le résidu halogénique de l'acide azotique, OH, le résidu halogénique de l'eau. Le même chimiste a récemment proposé de donner à ce dernier résidu le nom spécial d'oxhydryle, pour la commodité du langage. Dans le cas des composés hydrogénés du chlore et de ses congénères, les résidus halogéniques sont les corps simples halogènes.

Cela posé, considérons de nouveau la double décomposition qui

s'opère entre un acide et une base, entre l'hydrate de potassium et l'acide azotique, je suppose :

AzO^3H	+	KOH	=	AzO^3K	+	HOH .
Acide azotique.		Hydrate de potassium.		Azotate de potassium.		Eau.

nous y voyons que l'acide azotique perd son hydrogène H et la base son métal K, il y a donc quatre résidus : d'une part le résidu halogénique AzO^3 de l'acide azotique et le potassium, d'autre part l'oxhydryle OH et l'hydrogène. Les deux premiers de ces résidus s'unissent pour former de l'azotate de potassium, et les deux derniers se combinent pour former de l'eau.

On peut donc dire également bien, ou que l'azotate de potassium résulte de la substitution du potassium à l'hydrogène basique de l'acide azotique, ou que ce corps résulte de la substitution du résidu halogénique de l'acide azotique à l'oxhydryle que renfermait l'hydrate de potassium.

Les composés qui résultent de la réaction des acides sur les bases ont reçu le nom de sels.

Les sels peuvent donc être définis : ***des produits qui résultent de la substitution d'un métal à l'hydrogène basique des acides; ou bien encore, des produits qui résultent de la substitution du résidu halogénique d'un acide à l'oxhydryle des bases.***

En outre de l'action réciproque qu'ils exercent les uns sur les autres, et qui sert à les caractériser, les acides et les bases solubles ont des propriétés qui permettent de les reconnaître avec facilité.

Les acides solubles ont une saveur aigre, et rougissent la teinture bleue de tournesol. Les bases solubles ont une saveur astringente et ramènent au bleu le tournesol rougi par un acide.

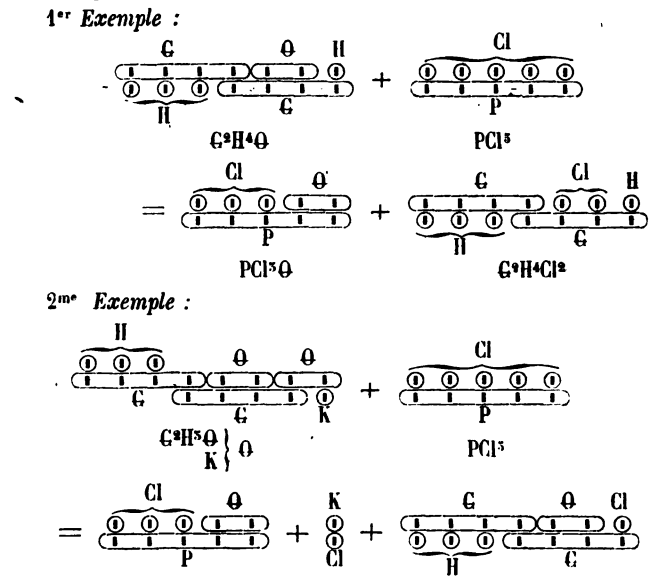
L'action des acides et des bases sur le tournesol s'explique comme il suit :

Le tournesol contient un sel blanc organique connu sous le nom de litmate de calcium. Lorsque dans ce corps, on substitue au calcium un autre métal quelconque, la couleur bleue du composé persiste. Mais si l'élément substitué est l'hydrogène, le corps coloré qui prend alors le nom d'acide litmique devient rouge.

Or, le résidu halogénique qui, dans le litmate de calcium, est combiné avec le calcium et qui, dans l'acide litmique, est uni à l'hydrogène, possède des affinités si faibles qu'il peut être déplacé avec facilité par le résidu halogénique de tous les autres acides,

rence entre les deux réactions que nous venons de donner à titre d'exemples.

1er *Exemple :*



Il est clair, en effet, que si dans le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\} O\alpha$

C O Oα

C K

on substituait deux atomes de chlore à l'atome d'oxygène α qui unit le potassium K au groupe C^2H^3O, la molécule se trouverait représentée par la figure qui suit :

C O Cl Cl

C K

Cette figure montre que l'atome de chlore et l'atome de potassium qui sont à droite n'étant reliés par rien au reste de la molécule devraient s'en séparer. C'est ce qui a lieu en effet.

La réaction que le perchlorure exerce sur les sels amphides montre donc que ces corps renferment toujours au moins deux radicaux simples ou composés unis par l'intermédiaire de l'oxygène. Celui de ces radicaux qui ne jouit pas de propriétés métalliques prend le nom de radical acide. Ces radicaux reçoivent généralement des noms qui se font en mettant la désinence *yle* à la place de la terminaison des noms génériques des sels dont ils font partie. Ainsi, le radical acide C^2H^3O qui fonctionne dans les acétates a reçu le nom d'*acétyle*.

Les résidus halogéniques des acides ne sont que les radicaux de ces acides, plus l'oxygène qui est destiné à relier ces radicaux aux métaux. Ils reçoivent dans chaque cas un nom particulier qui se fait en mettant la préfixe *oxy* avant le nom du radical que le résidu halogénique renferme.

Ainsi, le radical C^2H^3O des acétates uni à O forme le résidu halogénique de l'acide acétique C^2H^3OO, le radical C^2H^3O ayant reçu le nom d'acétyle, le résidu halogénique C^2H^3OO se nomme oxyacétyle ou plus simplement oxacétyle.

SELS NEUTRES, SELS ACIDES, SELS BASIQUES, SELS DOUBLES.

Lorsque le radical d'un acide est monoatomique, un seul atome d'hydrogène peut lui être relié par l'intermédiaire de l'oxygène. L'acide qui dérive de ce radical renferme alors une seule molécule d'oxhydryle, il est dit monoatomique. Lorsqu'au contraire un radical d'acide est polyatomique, chacun de ses centres d'attraction libres est saturé par l'oxhydryle OH, l'acide renferme alors un nombre de molécules d'oxhydryle égal à celui qu'indique l'atomicité du radical, il est dit polyatomique, et le degré de son atomicité est déterminé par le nombre de molécules d'oxhydryle qu'il renferme.

L'acide acétique C^2H^3O,OH est monoatomique, l'acide sulfurique $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, diatomique, l'acide phosphorique $PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, triatomique, etc.

Il en est de même pour les bases. Si un métal est monoatomique, il ne peut fixer qu'une seule fois le résidu halogénique de l'eau; s'il est diatomique, il fixera deux fois ce résidu; s'il est triato-

mique, il le fixera trois fois et ainsi de suite. Dans le premier cas, les bases sont dites monoatomiques et dans le second polyatomiques. Ici encore, le degré de leur atomicité est déterminé par le nombre de molécules d'oxhydryle qu'elles renferment. Ainsi l'hydrate de potassium $K\Theta H$ est monoatomique, l'hydrate de barium $Ba''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$ diatomique, l'hydrate ferrique $Fe^2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \overline{\Theta H}\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$, hexatomique, etc.

Ces dénominations sont évidemment mauvaises. Nous avons vu, en effet, que les mots mono, di, tri... atomique ont une tout autre signification. Il vaudrait mieux, comme l'a conseillé M. Rogoïsky, appeler les acides et les bases mono, di, tri... hydriques pour exprimer combien de fois ces corps contiennent le résidu halogénique de l'eau ΘH. Cependant les mots mono, di, tri..., atomique ayant prévalu, nous nous conformerons à l'usage, en avertissant toutefois qu'il est fort important de ne pas confondre les deux acceptions attribuées, au mot atomicité. Cette confusion est d'ailleurs facile à éviter, puisque l'une des acceptions de ce mot s'applique uniquement aux radicaux, tandis que l'autre s'applique aux molécules qui renferment de l'oxhydryle.

Dans un acide, l'hydrogène de l'oxhydryle, autrement dit hydrogène typique, peut être remplacé en totalité ou en partie par un radical positif. Quand l'hydrogène est remplacé en totalité, les sels sont dits neutres, parce qu'ils ne possèdent plus aucune des propriétés qui caractérisent les acides.

Lorsque l'hydrogène typique n'est remplacé que partiellement, les sels qui se forment conservent encore des propriétés acides, et on les nomme par cette raison *sels acides*:

Ainsi, dans l'acide sulfurique $S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$, on peut substituer un atome d'un métal à un atome d'hydrogène, ou deux atomes d'un métal à deux atomes d'hydrogène.

Le sel que l'on obtient dans le premier cas $S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta K\\ \Theta H\end{matrix}\right.$ est un sel acide, et celui qu'on obtient dans le second cas $S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta K\\ \Theta K\end{matrix}\right.$ est un sel neutre.

Quel que soit le nombre d'atomes d'hydrogène typique que contienne un acide, cet acide ne peut jamais donner, avec un même métal, qu'un seul sel neutre, tandis que le nombre de sels acides qu'il peut former est égal au nombre qui exprime son atomicité diminué d'une unité.

Les bases peuvent aussi, dans les doubles décompositions, subir le remplacement de la totalité ou d'une partie de leur hydrogène typique par des radicaux d'acides. Les sels qui en résultent sont dits neutres, lorsque tout leur hydrogène typique a été remplacé; lorsqu'au contraire la substitution n'a porté que sur une partie de cet élément, les sels formés conservent des propriétés basiques et sont, par cette raison, appelés sels basiques.

Dans l'hydrate de barium $Ba'' \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix} \right.$, par exemple, on peut remplacer les deux atomes d'hydrogène par le radical de l'acide acétique, l'acétyle, $\mathrm{C^2H^3\Theta}$; le composé $Ba'' \left\{ \begin{matrix} \Theta C^2H^3\Theta \\ \Theta C^2H^3\Theta \end{matrix} \right.$ qui résulte de cette réaction est un sel neutre. Mais on peut aussi ne substituer l'acétyle qu'à un seul atome d'hydrogène, et l'on a alors le sel basique $Ba'' \left\{ \begin{matrix} \Theta C^2H^3\Theta \\ \Theta H \end{matrix} \right.$

Lorsque les divers atomes d'hydrogène typique des acides ou des bases sont remplacés par des radicaux différents, les sels qui proviennent de ces substitutions portent le nom de sels doubles.

Le sulfate de potassium et de sodium $S\Theta^{2''} \left\{ \begin{matrix} \Theta K \\ \Theta Na \end{matrix} \right.$ est un sel double. Il en serait de même du corps qui aurait pour formule

$$Pb'' \left\{ \begin{matrix} \Theta Az\Theta^2 \\ \Theta C^2H^3\Theta \end{matrix} \right.$$

Acétoazotate de plomb (hypothétique).

Certains sels acides ou basiques, soumis à l'influence de la chaleur, perdent de l'eau et donnent naissance à de nouveaux sels que l'on nommait jadis *sels acides anhydres* ou anhydro-sels. Ainsi, le sulfate acide de sodium $S\Theta^{2''} \left\{ \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta H \end{matrix} \right.$, lorsqu'on le chauffe, perd de l'eau et donne le sel

$$\left. \begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ \\ S\Theta^{2''} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta \\ \Theta Na \end{matrix} \right. \right\}$$

Ces composés, comme cela ressort nettement des découvertes

faites en chimie organique par M. Wurtz et par M. Lourenço sont en réalité des sels neutres dérivés de bases ou d'acides particuliers différents de ceux qui avaient donné naissance aux sels primitifs. Le composé $\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ SO^{2\prime\prime} \end{matrix}\right\{ \begin{matrix} ONa \\ O \\ ONa \end{matrix}$ par exemple, dérive de l'acide $\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ SO^{2\prime\prime} \end{matrix}\right\{ \begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}$.

Certains acides ont cette propriété remarquable que tous leurs atomes d'hydrogène typique ne peuvent pas être remplacés par des métaux positifs. On dit alors que leur basicité est moindre que leur atomicité, et le nombre qui exprime leur basicité est celui de leur hydrogène remplaçable.

L'acide lactique $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$ renferme deux atomes d'hydrogène typique, il est donc diatomique. Mais un seul de ces atomes d'hydrogène est remplaçable par un métal positif. Cet acide est donc monobasique.

Lorsque, au contraire, la totalité de l'hydrogène typique d'un acide peut être échangé contre des métaux positifs par double décomposition au moyen des bases, on dit que sa basicité égale son atomicité.

L'analogie fait prévoir des bases polyatomiques dont l'hydrogène typique ne serait que partiellement remplaçable par des radicaux acides. On dirait alors que leur acidité est moindre que leur atomicité. Une base $R'''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$, dans laquelle H^2 seulement pourraient être remplacés par des radicaux négatifs, serait triatomique et biacide.

Lorsque les sels réagissent les uns sur les autres, ils donnent lieu à de doubles décompositions que l'on peut généralement prévoir en s'appuyant sur deux lois que nous allons exposer, et dont la découverte est due à Berthollet.

Lois de Berthollet. Lorsqu'on fait réagir deux sels (et par sels nous entendons désigner également les acides et les bases) par l'intermède d'un dissolvant, si, par une double décomposition, il peut se produire un sel nouveau moins soluble que ceux qu'on a mélangés, ce sel se forme.

Lorsqu'on chauffe ensemble deux sels par voie sèche, si, par une double décomposition, il peut se produire un sel nouveau plus volatil que les sels précédemment mélangés, ce sel se forme.

Exemple : Mêle-t-on une solution de chlorure de barium $Ba''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$

avec une solution de sulfate de zinc $\left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ Zn^{\prime\prime} \end{matrix}\right\}$, comme une double décomposition entre ces corps peut produire du sulfate de baryte et du chlorure de zinc selon l'équation :

$$\underset{\text{Chlorure de barium.}}{Ba^{\prime\prime}\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{\left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ Zn^{\prime\prime} \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{Zn^{\prime\prime}\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sulfate de baryte.}}{\left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ Ba^{\prime\prime} \end{matrix}\right\}}$$

et comme, de plus, le sulfate de baryte est insoluble, la double décomposition a lieu.

De même, si l'on chauffait du sulfate d'ammoniaque avec du chlorure de barium, il se produirait du sulfate de baryte et du chlorure d'ammonium, à cause de la volatilité de ce dernier sel et selon l'équation :

$$\underset{\text{Sulfate d'ammonium.}}{SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} OAzH^4 \\ OAzH^4 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de barium.}}{Ba^{\prime\prime}\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Sulfate de baryte.}}{SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}Ba^{\prime\prime}} + \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2\left(\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)}$$

Voici comment s'expliquent ces lois.

Toutes les fois que deux sels sont mis en présence et quelle que soit leur solubilité ou leur volatilité, une double décomposition a lieu et il se fait un partage entre les radicaux négatifs et les radicaux positifs. Ainsi, fait-on réagir du sulfate de soude $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}\right.$ sur du chlorure de potassium $\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$, il se produit un mélange de ces deux sels avec du sulfate de potasse $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right.$ et du chlorure de sodium $\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

$$\underset{\text{Sulfate de sodium.}}{2\left(SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{4\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right)}$$

$$= \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sulfate de sodium.}}{SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right)} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)}$$

Si alors tous les sels sont solubles, les uns et les autres restent en dissolution, et à moins que les produits nouveaux n'aient des couleurs différentes des produits primitifs, l'opérateur ne s'aperçoit de rien. Il en est de même si l'on opère par voie sèche et que tous les

sels soient fixes. Mais si l'un des sels est insoluble ou volatil, il se dépose ou s'évapore, et l'équilibre se trouve rompu, puisqu'un des termes qui devait servir à le constituer fait défaut. Un second partage s'opère alors entre les éléments qui restent. La nouvelle quantité du sel insoluble ou volatil s'élimine à son tour ; un troisième partage succède au second et les phénomènes se continuent ainsi jusqu'à ce que la totalité des radicaux qui, par leur union, pouvaient former un sel insoluble ou volatil, soient éliminés.

Selon M. Malaguti, lorsqu'il se fait ainsi un partage entre des sels divers, il ne se forme point des quantités équivalentes de chacun d'eux. Les quantités des sels qui se forment paraissent être directement proportionnelles à l'énergie avec laquelle leurs éléments sont capables d'entrer en combinaison.

Si l'on a, par exemple, deux sels, dont l'un soit formé par l'union du radical électro-positif A avec le radical électro-négatif B, et l'autre par la combinaison du radical électro-négatif B avec un autre radical électro-positif A′, l'énergie avec laquelle le radical A est susceptible de s'unir au radical B étant à celle du radical A′ comme 3 : 2 les quantités de A + B et de A′ + B qui prendront naissance seront également entre elles comme 3 : 2.

Supposons maintenant que l'on mêle 100 molécules d'acétate de baryte $Ba'' \left\{ \begin{matrix} \Theta C^2H^3\Theta \\ \Theta C^2H^3\Theta \end{matrix} \right.$ et 100 molécules d'azotate neutre de plomb $Pb'' \left\{ \begin{matrix} \Theta Az\Theta^2 \\ \Theta Az\Theta^2 \end{matrix} \right.$. On verra par l'expérience une double décomposition s'effectuer entre 77 molécules de chacun de ces sels. Ce nombre 77, qui exprime la quantité moléculaire des deux sels qui se décomposent réciproquement, se nomme coefficient de décomposition du couple salin.

Si l'on renverse l'opération précédente, c'est-à-dire si l'on mêle 100 molécules d'azotate de baryte $Ba'' \left\{ \begin{matrix} \Theta Az\Theta^2 \\ \Theta Az\Theta^2 \end{matrix} \right.$ et 100 molécules d'acétate de plomb $Pb'' \left\{ \begin{matrix} \Theta C^2H^3\Theta \\ \Theta C^2H^3\Theta \end{matrix} \right.$, 22 molécules de chaque espèce subiront seulement la double décomposition. Ce chiffre 22 sera le coefficient de décomposition du nouveau couple salin. Comme, ajouté au précédent, il donne sensiblement 100, on en conclut que, quel que soit le couple mis en réaction, le mélange contient des proportions invariables des sels qui proviennent de l'échange réciproque des radicaux. On exprime ce fait comme il suit :

Les coefficients représentant les quantités de sels décomposés dans deux couples salins contenant les mêmes radicaux groupés en ordre inverse, sont complémentaires.

Action de l'électricité sur les sels. Lorsqu'un courant électrique est assez puissant pour décomposer un sel, l'élément électro-positif se rend au pôle négatif et le groupe négatif se rend au pôle positif.

Soumet-on à l'action d'un courant le sulfate de cuivre $SO^{4''}Cu''$, le cuivre métallique se dépose au pôle négatif, et il arrive au pôle positif le groupe $SO^{4''}$ qui décompose l'eau en s'emparant de son hydrogène pour régénérer l'acide sulfurique $SO^{4''}H^2$ tandis que l'oxygène devenu libre se dégage.

Dans le cas des sels de potassium ou de sodium, le fait est plus difficile à constater, le métal mis en liberté décomposant l'eau en donnant de l'hydrate de potassium KHO et de l'hydrogène libre. Ainsi, lorsqu'on décompose le sulfate de potassium $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$, on trouve au pôle positif de l'oxygène et de l'acide sulfurique, comme dans le cas précédent, mais au pôle négatif on recueille, au lieu du métal, de l'hydrate de potassium et de l'hydrogène.

Les anciens chimistes attribuaient l'oxygène et l'hydrogène dégagés dans cette réaction à la décomposition de l'eau. Quant au sel, ils le supposaient décomposé par la pile en anhydride sulfurique SO^3 et oxyde de potassium K^2O, corps qui, en s'unissant à l'eau, auraient ensuite fourni l'acide sulfurique hydraté et l'hydrate de potassium.

L'expérience suivante a condamné cette interprétation et démontré que les faits se passent comme nous l'avons indiqué d'abord.

On place une dissolution concentrée de sulfate de potassium $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$ sur le mercure, et l'on fait traverser le liquide par un fort courant, en ayant soin que le fil négatif plonge dans le mercure. Le potassium devenu libre se combine alors à ce dernier métal, et l'amalgame formé étant plus difficilement attaquable par l'eau que le potassium pur, on peut, après quelque temps, recueillir une certaine quantité de ce corps en évaporant le mercure.

Le phénomène est donc le même que celui qui se produit avec le sulfate de cuivre, et la différence apparente du résultat tient uniquement à l'action secondaire que le métal alcalin exerce sur l'eau.

NOMENCLATURE.

La nomenclature chimique a été créée à la fin du siècle dernier. Le premier plan en fut proposé par Guyton de Morveau, et la nomenclature définitive fut arrêtée par une commission dont Lavoisier faisait partie.

La nomenclature ayant pris naissance à une époque où la chimie organique était presque entièrement à faire, ne s'applique qu'aux composés minéraux ; ou plutôt, si elle s'applique aux combinaisons que forment les radicaux organiques, le nom de ces radicaux reste entièrement arbitraire.

La nomenclature n'exprime même pas en chimie minérale tout ce que l'on serait en droit d'attendre d'elle. Un grand nombre de faits découverts depuis sa création sont venus la rendre incomplète.

Nous l'exposerons ici telle qu'elle est, en mettant, autant que possible, notre exposition en harmonie avec les théories que la majorité des chimistes professent aujourd'hui sur la constitution des corps.

Noms des corps simples. Le nom des corps simples est absolument arbitraire. On choisit généralement, pour désigner ces corps, des mots qui rappellent quelques-unes de leurs propriétés. Brome vient du grec βρῶμος, mauvaise odeur; iode de ἰοειδής, violet, à cause de la belle couleur violette de la vapeur de ce métalloïde.

A l'aide des noms des corps simples on forme ensuite ceux des divers composés.

Noms des composés binaires. 1° *Règle générale.* On termine par la désinence *ure* le nom du corps électro-négatif de la combinaison et on le fait suivre du nom du corps électro-positif. Ainsi, un composé de chlore et de fer se nomme *chlorure de fer*, un composé de soufre et de cuivre, *sulfure de cuivre*, etc.

A cette première règle, qui permet de connaître la composition qualitative d'un corps à la seule inspection de son nom, s'en joint une autre qui a pour but d'en faire connaître aussi la composition quantitative.

Si l'élément électro-négatif est monoatomique, on fait précéder le nom générique du composé des préfixes *mono, bi, tri, tetra, sesqui,* etc.; *mono,* si, pour un atome électro-positif, le composé contient un seul atome électro-négatif; *bi,* s'il en contient deux;

tri, s'il en contient trois ; *tétra*, s'il en contient quatre; *sesqui*, s'il en contient trois pour deux du corps électro-positif(*).

Ainsi, le composé KCl se nomme monochlorure ou simplement chlorure de potassium; le composé $Hg''Cl^2$, bichlorure de mercure; le composé $Au'''Cl^3$, trichlorure d'or; le composé CCl^4, tétrachlorure de carbone, etc.

Si le corps électro-négatif est diatomique, on met encore avant le nom générique du composé les préfixes *mono, bi, tri, tétra, sesqui*, etc. La préfixe *mono* s'emploie alors quand le composé contient un seul atome du corps électro-négatif, soit pour un du corps électro-positif, si celui-ci a une atomicité paire, soit pour deux, s'il a une atomicité impaire; la préfixe *bi* quand le composé renferme deux atomes du corps électro-négatif pour un du corps électro-positif, si celui-ci a une atomicité paire, ou pour deux s'il a une atomicité impaire, etc.

La préfixe *sesqui* s'applique à des corps dans lesquels, pour deux atomes positifs d'une atomicité paire, ou pour un nombre double d'atomes positifs d'une atomicité impaire, il y a trois atomes négatifs.

Enfin, si pour un seul atome négatif, il y a plus d'un ou de deux atomes positifs, suivant l'atomicité, on doit faire précéder le nom du composé de la préposition *sous*.

Ex.: K^2S se nomme monosulfure de potassium;
Na^2S^2 — bisulfure de sodium;
Na^2S^3 — trisulfure de sodium;

De même, $Ba''S$ est du monosulfure de barium;
$Ca''S^2$ — du bisulfure de calcium;
Fe^2S^3 — du sesquisulfure de fer;
Hg^2S — du sous-sulfure de mercure.

Quelle que soit l'atomicité des éléments qui entrent dans un composé binaire, on en fait précéder le nom générique de la préfixe *per* ou *hyper*, pour indiquer qu'il est, de toutes les combinaisons que peuvent former ses deux composants, celle qui contient la plus forte proportion de l'élément négatif. Ainsi le composé Fe^2Cl^6 se nomme perchlorure de fer: le composé K^2S^5, persulfure de potassium.

(*) Depuis l'adoption des nouveaux poids atomiques, il n'existe plus aucune formule de ce dernier genre, les corps que l'on croyait répondre à de telles formules ayant été reconnus posséder une autre constitution.

Lorsque le corps électro-négatif a une atomicité supérieure à deux, on n'en indique plus les quantités.

2° *Première exception.* Elle porte sur les composés hydrogénés. Trois cas peuvent se présenter : tantôt ces composés sont fortement acides, tantôt ils sont neutres, tantôt ils sont d'une acidité faible.

Lorsqu'ils sont fortement acides, on les appelle acides et l'on fait suivre ce mot du nom du corps électro-négatif de la combinaison terminé par la désinence hydrique.

Le composé HCl est de l'acide chlorhydrique ;

Le composé HBr... de l'acide bromhydrique...

Lorsqu'ils sont neutres, on déduit ordinairement leur nom de la règle générale ; pourtant, on peut encore les dénommer en ajoutant au mot hydrogène le nom du corps négatif terminé en é et devenu adjectif ; on peut, par exemple, nommer à volonté le corps CH^4, carbure d'hydrogène ou hydrogène carboné.

Lorsqu'ils sont faiblement acides, on peut leur appliquer soit un nom obtenu à l'aide de cette dernière règle, soit un nom obtenu à l'aide de la règle destinée à ceux qui sont très-acides ; H^2Se se nomme acide sélénhydrique ou hydrogène sélénié.

3° *Deuxième exception.* La deuxième exception s'applique aux combinaisons des métaux entre eux. Ces combinaisons se nomment alliages. On dit : alliage de fer et de cuivre, alliage de zinc et de plomb. Les alliages dans lesquels entre du mercure se nomment amalgames. Un alliage de mercure et d'argent s'appelle amalgame d'argent.

4° *Troisième exception.* La troisième exception, de beaucoup la plus importante, s'applique aux composés oxygénés.

Lorsqu'un composé oxygéné est susceptible de donner un acide en réagissant sur les éléments de l'eau, on le nomme anhydride, et l'on fait suivre ce mot du nom de l'acide auquel il peut donner naissance, nom dont nous verrons plus loin le mode de formation. Ainsi, le composé de phosphore et d'oxygène P^2O^5 se nomme anhydride phosphorique, parce que, en réagissant sur l'eau, il produit de l'acide phosphorique.

Si le composé oxygéné ne réagit pas sur l'eau, mais réagit sur les bases pour former des sels, on fait encore son nom comme dans le cas précédent. A cet effet, on fait suivre le mot anhydride du nom de l'acide hypothétique qu'on obtiendrait en remplaçant par de l'hy-

drogène les métaux des sels auxquels ce composé binaire donne naissance.

Le carbone et l'oxygène, par exemple, forment un composé CO^2, lequel, en réagissant sur les bases, donne des sels dont la formule est $CO^3M'^2$, M' étant un métal monoatomique.

L'acide que l'on obtiendrait en substituant H^2 à M'^2 dans cette formule serait CO^3,H^2. S'il pouvait exister, son nom, déduit des règles qui seront exposées plus loin, serait *acide carbonique.* Le composé CO^2 prendra donc le nom d'anhydride carbonique.

Souvent, au lieu de désigner les corps qui précèdent comme nous venons de le dire, on les nomme *acides anhydres*. Au lieu d'*anhydride phosphorique* et d'*anhydride carbonique*, on peut dire *acide phosphorique anhydre, acide carbonique anhydre.* Les premiers de ces noms doivent cependant être préférés, parce qu'ils sont mieux en harmonie avec les idées modernes. Les composés binaires, en effet, ne peuvent être des acides à moins qu'ils ne contiennent de l'hydrogène.

Lorsque les composés binaires oxygénés ne peuvent ni réagir sur l'eau pour former des acides, ni réagir sur les bases pour former des sels, on les appelle oxydes et l'on met à la suite de ce mot la particule *de*, suivie elle-même du nom du corps simple combiné à l'oxygène. Le composé d'oxygène et de potassium K^2O se nomme oxyde de potassium.

Comme un même corps simple peut former plusieurs composés binaires avec l'oxygène, on est convenu, pour les distinguer entre eux, de faire précéder le mot oxyde des préfixes *mono, bi, tri, sesqui, sous.* Ces préfixes marquent entre l'oxygène et le corps auquel il est uni le même rapport qu'entre les corps électro-négatifs diatomiques et les corps électro-positifs en général, rapport que nous avons indiqué plus haut.

Ainsi, les composés K'^2O, $Cu''O$, $Hg''O$ se nommeront protoxydes de potassium, de cuivre, de mercure.

Les composés $Mn''O^2$, $Ba''O^2$ se nommeront bioxydes de manganèse, de baryum.

Le composé $\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\} O^3$ sera du trioxyde d'or;

Le composé $Fe^{2vi}O^3$ sera du sesquioxyde de fer;

Le composé $Hg^{2''}O$ sera du sous-oxyde de mercure.

Quelquefois, pour désigner l'oxyde le plus oxygéné que puisse

produire un corps sans donner un anhydride acide, on se sert du mot *peroxyde*. Dans le second des exemples précédents, on pourra dire à volonté bioxyde ou peroxyde de manganèse, bioxyde ou peroxyde de barium. L'expérience montre, en effet, que BaO^2 est la limite d'oxygénation du barium, et que MnO^2 est le composé de manganèse qui contient le plus d'oxygène sans être un anhydride acide.

5° *Quatrième exception*. Parmi les corps dont la nomenclature obéit aux règles ordinaires, se trouvent les composés binaires formés par le soufre, le sélénium et le tellure. Quelques-uns de ces derniers présentent vis-à-vis de certains acides sulfurés, séléniés ou telluriés, les mêmes rapports que les anhydrides oxygénés vis-à-vis des acides qui en dérivent. On devrait alors nommer à volonté ces corps d'après les règles générales, ou bien en faisant suivre le mot anhydrosulfide du nom des acides auxquels ils correspondent. Le corps CS^2 différant de l'acide sulfocarbonique CS^3H^2 par H^2S, comme l'anhydride carbonique CO^2 diffère de l'acide carbonique hypothétique CO^3H^2 par H^2O, pourrait être nommé bisulfure de carbone ou anhydrosulfide sulfocarbonique.

Composés ternaires. Tous les composés ternaires dont la nomenclature obéit à des lois sont des sels, qui tantôt sont oxygénés et tantôt ne le sont pas. Les règles sont différentes dans ces deux cas.

1° LES SELS SONT OXYGÉNÉS. On leur donne un nom générique commun à tous ceux qui contiennent le même résidu halogénique, et un nom spécifique pour distinguer entre elles les diverses espèces d'un même genre.

Formation du nom de genre. On remplace la dernière syllabe du nom du corps simple qui, dans le résidu halogénique, est uni à l'oxygène par la terminaison *ate* ou *ite*.

Lorsque deux genres des sels ne diffèrent entre eux que par la quantité d'oxygène, on réserve la désinence *ate* au genre le plus oxygéné, et la désinence *ite* au genre le moins oxygéné.

Souvent les genres des sels qui ne diffèrent que par la quantité d'oxygène dépassent le nombre de deux. On forme alors le nom générique de ceux dont le résidu halogénique contient plus d'oxygène que celui des genres en *ite* et moins que celui des genres en *ate*, en mettant la préfixe *hypo* avant le nom en *ate*.

On met de même la préfixe *hypo* avant le nom en *ite* pour indiquer un genre de sels moins oxygéné que celui auquel répond ce nom.

Enfin, pour indiquer un genre de sels plus oxygéné que celui qui reçoit le nom en *ate*, on fait précéder ce dernier de la préfixe *per* ou *hyper*.

Ainsi, il y a toute une classe de sels dont le résidu halogénique est constitué par du chlore et de l'oxygène. Dans cette classe se trouvent cinq genres, ce sont :

Le genre hypochlorite.	$ClO—R'$,
Le genre chlorite.	$ClO^2—R'$,
Le genre hypochlorate (ce genre ne peut pas exister ; nous le supposons pour l'intelligence des règles de la nomenclature).	$Cl^2O^5—R'$,
Le genre chlorate.	$ClO^3—R'$,
Le genre perchlorate	$ClO^4—R'$.

Comme on le voit, le genre hypochlorite est le moins oxygéné de tous et la quantité d'oxygène augmente successivement dans les genres suivants auxquels correspondent les noms *chlorite*, *hypochlorate*, *chlorate* et *perchlorate*.

Formation du nom spécifique. Le nom spécifique n'est autre que celui du corps simple ou du radical électro-positif. Ainsi, en reprenant un des exemples précédents :

Si, dans le genre chlorate, on met au lieu de R' un radical déterminé comme le potassium, le sodium, l'argent, on aura :

Le chlorate de potassium.	$ClO^3.\ K$,
Le chlorate de sodium.	$ClO^3.\ Na$,
Le chlorate d'argent.	$ClO^3.\ Ag$.

Il peut arriver qu'un même radical électro-positif fasse deux espèces différentes de sels avec un seul et même groupe négatif. Dans ce cas, pour distinguer entre elles les deux espèces, on ajoute au nom spécifique les mots : au *maximum*, ou, au *minimum*. Les sels au maximum sont ceux dans lesquels le groupe négatif entre pour la plus forte proportion, et les sels au minimum ceux dans lesquels il entre pour la plus faible proportion.

Par exemple, on connaît deux sulfates de fer :

Le sulfate au maximum.	$Fe^2(SO^4)^3$,
Et le sulfate au minimum.	$FeSO^4$.

2° Les sels ne sont pas oxygénés. Si les sels contiennent, dans le groupe négatif, du soufre, du sélénium et du tellure, leur nom se fait

comme s'ils étaient oxygénés; seulement, on fait précéder le nom générique des préfixes *sulfo*, *sélénio* ou *tellurio* pour indiquer quel est le corps qui remplace l'oxygène. Le genre salin CO^3R^2 se nommant carbonate, le genre CS^3R^2 se nommera sulfocarbonate.

Si les sels ne contiennent ni oxygène ni soufre, ni sélénium, ni tellure, deux cas peuvent se présenter : dans le premier, il y a deux éléments positifs pour un seul négatif; dans le second, c'est l'inverse.

Lorsque l'élément négatif est unique, on termine son nom en *ure* et on le fait suivre du mot *double*, à la suite duquel on place les noms des deux corps positifs. Ainsi, le corps $\left.\begin{matrix}Ag.Na\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ se nomme *chlorure double d'argent et de sodium*.

Si, au contraire, le corps contient un seul élément positif pour deux négatifs, on termine le nom de l'un de ces derniers en *o*, on y joint le nom de l'autre terminé en *ure*, et l'on achève par le nom de l'élément positif; le corps $\left.\begin{matrix}Hg''\\ICl\end{matrix}\right\}$ se nomme chloro-iodure de mercure.

Lorsque les sels sont sulfurés, séléniés ou telluriés, on peut encore adopter des noms tirés des règles précédentes. Le sel CS^3K^2, par exemple, pourra être appelé sulfure double de potassium et de carbone, tout aussi bien que sulfocarbonate de potassium. La dernière de ces dénominations est cependant préférable et finira par être seule usitée.

3° Acides, bases. Les sels qui ne contiennent que de l'hydrogène pour élément électro-positif sont appelés *acides*. On les dénomme en faisant suivre ce dernier mot du nom générique des sels qui leur correspondent, après avoir changé la terminaison *ate* en *ique* et la terminaison *ite* en *eux*.

L'acide qui correspond aux chlorates est l'acide chlorique;

L'acide qui correspond aux chlorites est l'acide chloreux;

L'acide qui correspond aux sulfocarbonates est l'acide sulfocarbonique, etc.

Lorsque le groupe HO constitue l'élément électro-négatif d'un sel, ce sel est une base; on lui donne alors le nom générique *hydrate*, et on fait le nom spécifique comme dans les autres cas. Le composé KHO doit être nommé, d'après cela, hydrate de potassium (ou, comme on dit encore par ancienne habitude, hydrate de potasse).

Composés quaternaires. Les composés quaternaires sont des sels qui contiennent tantôt un seul groupe négatif pour deux radi-

caux positifs, tantôt un seul radical positif pour deux radicaux négatifs, tantôt enfin un seul radical négatif ternaire et un seul radical positif.

1° *Il y a un seul radical négatif et deux radicaux positifs.* Si, parmi les radicaux positifs, ne se trouve pas l'hydrogène, le nom du sel se forme comme à l'ordinaire; seulement, on fait suivre le nom générique, de l'épithète *double*, suivie elle-même des deux noms spécifiques. Le corps $SO^{4''},K.Na$, par exemple, se nomme sulfate double de potassium et de sodium (ou de potasse et de soude).

L'hydrogène existe-t-il encore au nombre des éléments positifs, on a un sel acide; on fait alors suivre le nom générique du mot *acide* ou on le fait précéder de la préfixe *bi*.

Ainsi, l'on connaît deux sulfates de potasse, l'un neutre $SO^{4''},K^2$; l'autre acide $SO^{4''},KH$. Ce dernier se nomme sulfate acide ou bisulfate de potasse. Quand le sel acide contient plusieurs atomes d'hydrogène, on en indique le nombre par les préfixes *mono, bi, tri, tétra* qu'on met avant le mot acide.

2° *Il y a un seul radical positif et deux radicaux négatifs.* Si, parmi les radicaux négatifs, ne figure pas l'oxhydryle HO, on termine le nom de l'un d'eux par la lettre *o*, et l'on y joint le nom du second terminé en *ate* ou en *ite*, puis on achève comme à l'ordinaire.

Le composé AzO^2,ClO^2,Pb'' se nommerait azoto-chlorate ou chloroazotate de plomb.

Quand le groupe HO figure au nombre des radicaux négatifs, on dénomme le sel comme s'il ne contenait que l'autre radical négatif, et l'on fait suivre le nom générique, du mot *basique*, ou on le fait précéder de la préfixe *sous*.

Ainsi, l'on connaît deux azotates de bismuth, l'un neutre $(AzO^3)^3Bi'''$, et l'autre basique $(AzO^3)(HO)^2Bi'''$. Ce dernier se nomme azotate basique ou sous-azotate de bismuth.

Le sel contient-il plusieurs molécules du groupe HO, on fait précéder le mot *basique* des préfixes *mono, bi, tri, tétra*, qui en font connaître le nombre.

3° *Il y a un seul radical positif et un seul radical négatif ternaire.* Le nom générique se fait comme d'habitude; toutefois, on le fait précéder par certaines préfixes. Ces préfixes indiquent la nature des corps faisant partie du groupe négatif, et autres que l'élément auquel est donnée la terminaison *ate*. Ainsi, l'on appellerait *bioxysulfocarbonate de potassium* le sel qui aurait pour formule CO^2S,K^2.

Corps qui contiennent plus de quatre éléments. La nomenclature de ces composés suit les mêmes règles que celle des composés quaternaires. Il est inutile d'y revenir. Nous citerons seulement quelques exemples :

Le phosphate $PO^{4'''},Na,K,Li$ prendrait le nom de phosphate de potassium, de sodium et de lithium (ou, comme on dit à tort, de potasse, de soude et de lithine). Le composé $PO^{4'''},SO^{4''},AzO^{3},Fe^{2}$ serait du phospho-sulfo-azotate de fer.

Le sel $(CSOSe)''K^{2}$ serait du *sulfoxyséléniocarbonate de potassium*, etc.

SOLUBILITÉ.

Certains corps solides jouissent de la propriété de passer à l'état liquide lorsqu'on les mêle avec d'autres corps qui affectent déjà cet état, et de rester intimement mélangés avec ces dernières substances. On dit alors que ces corps sont solubles dans ces liquides et la propriété qu'ils possèdent est dite solubilité.

Les exemples de solubilité abondent : le sucre est soluble dans l'eau, la graisse est soluble dans l'essence de térébenthine.

Lorsqu'un corps se dissout dans un liquide on observe tantôt un accroissement, tantôt un abaissement de température. Il pourrait arriver aussi que la température ne variât pas.

Ces phénomènes s'expliquent ainsi :

Tout corps qui passe de l'état solide à l'état liquide consomme une certaine quantité de chaleur, et abaisse, par conséquent, la température extérieure. Dès lors, il est évident que, dans toute dissolution, la température du dissolvant doit baisser; de plus, comme tous les corps n'exigent pas la même quantité de chaleur pour changer d'état, il est également évident que le froid produit par la dissolution doit présenter une intensité variable suivant la nature des corps dissous.

Il en serait de même si un autre phénomène ne venait rendre les résultats plus complexes. De fait, il suffit que le corps qui se dissout puisse exercer une action chimique sur le dissolvant pour qu'une élévation de température se produise et vienne compenser à des degrés divers le refroidissement résultant de la liquéfaction. On voit donc que le résultat observé est seulement une différence. On a du froid dans le cas où la chaleur développée par la combinaison est

plus faible que le froid produit par la dissolution ; on a de la chaleur quand c'est l'inverse qui a lieu. Enfin la température ne varîerait pas si les deux effets se compensaient exactement.

Les lois qui régissent la solubilité des corps sont loin d'être exactement connues : à côté des règles générales il y a des exceptions.

Première loi. A une même température, la quantité d'un corps solide qu'un liquide peut dissoudre est limitée. Lorsqu'un liquide a dissous tout ce qu'il peut dissoudre d'un corps à une température donnée, on le dit saturé. Les dissolutions, comme les combinaisons ordinaires, se font donc en proportion définie.

Deuxième loi. Lorsqu'un liquide est saturé d'un corps il peut encore dissoudre un autre corps; souvent même la solubilité de cet autre corps est augmentée par la présence du premier dissous. Ce dernier phénomène doit être attribué à la production de nouveaux composés formés par la double décomposition des deux corps primitifs.

Troisième loi. La solubilité des corps augmente généralement avec l'élévation de la température : 100 parties d'eau dissolvent 10 parties d'azotate de baryte à 10°, et 36 parties du même sel à 100°. Néanmoins cette loi n'est pas constante. Outre que l'accroissement de la solubilité pour un même accroissement de température est loin d'être le même pour tous les corps, il en est qui sont plus solubles à froid qu'à chaud, le sulfate de thorium est du nombre, et il en est d'autres qui présentent des irrégularités plus grandes encore. Le sulfate de soude est soluble dans l'eau, et sa solubilité s'accroît jusqu'à + 33° à mesure que la température s'élève. Mais au-dessus de 33°, si la température s'élève encore, la solubilité du sel va en décroissant.

Pour expliquer ce fait curieux on suppose le sel qui se dissout entre 0° et 33°, combiné avec une certaine quantité d'eau, tandis qu'à 33° cette combinaison se détruirait en laissant le sel anhydre. Il suffit alors de supposer que le sel hydraté obéit à la loi générale, et qu'au contraire la solubilité du sel anhydre décroît à mesure que la température s'élève pour que l'anomalie disparaisse. Malheureusement cette explication est tout hypothétique.

Quatrième loi. Les corps, en se dissolvant dans les liquides, élèvent toujours le point d'ébullition de ces derniers. La quantité dont ils l'élèvent varie avec les corps. Elle est probablement proportion-

5.

nelle à l'énergie de la combinaison que le liquide contracte avec la molécule solide.

Voici une table qui indique le nombre de degrés dont est retardée l'ébullition de l'eau par un poids de divers corps capables de la saturer à la température à laquelle elle bout sous leur influence :

NOMS DES CORPS.	PROPORTION DES CORPS POUR 100 D'EAU.	POINTS D'ÉBULLITION.
Chlorure de barium.	60,1	104°,3
Chlorure de sodium.	41,2	108°,3
Chlorure d'ammonium. . . .	88,9	114°,2
Chlorure de strontium. . . .	117,5	117°,8
Azotate de soude.	224,8	121°,0
Azotate de chaux.	362,0	151°,0
Chlorate de calcium.	325,0	179°,0

La solubilité de chaque corps variant avec la température, on a construit des lignes dites courbes de solubilité et destinées à la faire connaître à quelque degré du thermomètre que ce soit. Voici le principe de ces courbes.

On mène deux lignes (voir ci-contre la *fig.* 10) perpendiculaires l'une sur l'autre. La ligne horizontale, *ligne des abscisses*, est divisée en un certain nombre de parties égales, dont chacune représente un degré du thermomètre centigrade. La ligne verticale, *ligne des ordonnées*, est divisée en parties égales entre elles, mais qui ne sont pas nécessairement égales à celles de la ligne horizontale.

S'agit-il de déterminer la courbe de solubilité d'un corps, on recherche par l'expérience quelles sont les quantités de ce corps dissoutes dans 100 parties de dissolvant, et cela à diverses températures.

Cela fait, des divisions qui indiquent ces températures on élève des perpendiculaires sur la ligne horizontale, puis sur la ligne verticale on prend des longueurs proportionnelles aux quantités du corps dissoutes aux diverses températures pour lesquelles la détermination de la solubilité a été faite. De chacun des points ainsi tracés sur la ligne des ordonnées on élève des perpendiculaires; ces lignes rencontrent celles élevées perpendiculairement à la ligne des abscisses. On joint enfin tous les points d'intersection par une courbe continue qui est la courbe de solubilité cherchée.

Il suffit, pour que la courbe représente la solubilité à tous les de-

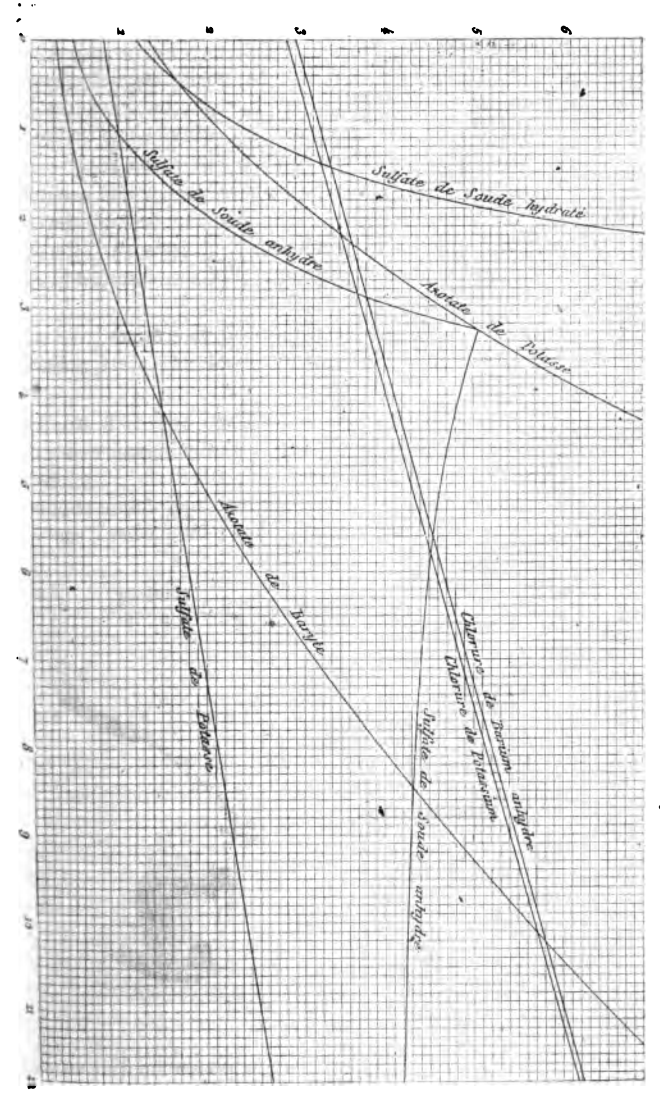

Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude anhydre
Azotate de Potasse
Azotate de Baryte
Sulfate de Potasse
Chlorure de Barium anhydre
Chlorure de Potassium
Sulfate de Soude anhydre

Fig. 10.

grés du thermomètre avec une exactitude suffisante, que l'on ait fait de 10 à 20 déterminations.

Lorsqu'on veut ensuite, à l'aide de cette courbe, connaître la solubilité d'un corps à une température quelconque, on élève une perpendiculaire sur le point de la ligne des abscisses où se trouve inscrite cette température. Cette perpendiculaire coupe la courbe de solubilité en un certain point; de ce point on abaisse une perpendiculaire sur la ligne des ordonnées. La longueur de cette dernière ligne interceptée entre la perpendiculaire abaissée sur elle et la ligne des abscisses, représente la quantité du corps susceptible de se dissoudre à cette température.

La question importante est donc de pouvoir déterminer avec exactitude la solubilité d'un corps dans un dissolvant; deux méthodes peuvent être employées pour atteindre ce but.

Première méthode. Elle consiste à évaporer avec soin un poids connu P d'une solution saturée à une certaine température, et à peser le résidu parfaitement sec, soit son poids P'; P—P' représente le poids de l'eau évaporée. Une simple proportion donne ensuite la quantité du corps soluble que dissoudraient 100 parties d'eau à la même température. On a, en effet :

$$P-P' : P' :: 100 : x \text{ d'où } x = \frac{100 \times P'}{P-P'}$$

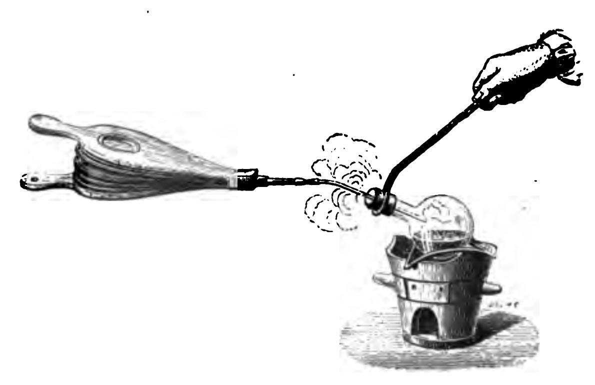


Fig. 11.

Pour opérer cette dessiccation on place la dissolution dans un petit ballon (*fig.* 11) que l'on chauffe avec quelques charbons. A la fin de

l'opération, pour enlever les dernières traces d'humidité, on injecte de l'air sec dans le ballon à l'aide d'un petit tube de verre adapté à la buse d'un soufflet au moyen d'un tube de caoutchouc. Il faut avoir soin de tenir toujours le ballon incliné pour éviter les projections.

DEUXIÈME MÉTHODE. Au lieu d'évaporer la solution après l'avoir pesée, on y ajoute un réactif capable de précipiter le corps qui y est dissous ou au moins quelques-uns de ses éléments. On recueille le précipité, on le lave, on le dessèche, on le pèse ; et de son poids on déduit celui du corps qui était en dissolution.

Voici un exemple : soit à déterminer la solubilité du bromure de sodium, on ajoute de l'azotate d'argent à la solution de ce sel, et, après l'avoir recueilli sur un filtre, lavé et séché, on pèse le bromure d'argent qui s'est précipité ; soit P son poids. Comme on sait que 188 parties de bromure d'argent contiennent 80 parties de brome, on connaîtra le poids de brome contenu dans P de bromure d'argent à l'aide de la proportion :

$$188 : 80 :: P : x \text{ d'où } x = \frac{80 \times P}{188} = B$$

en appelant B la valeur de x supposée connue.

On sait que, pour se saturer, 80 de brome exigent 23 de sodium et donnent 103 de bromure de sodium, on aura la quantité de bromure de sodium contenu dans la dissolution, au moyen de la proportion :

$$80 : 103 :: B : x, \text{ d'où } x = \frac{103 \times B}{80}.$$

Le poids du bromure de sodium étant connu, on achèvera le calcul comme précédemment.

Ce procédé est seul applicable toutes les fois que les corps dont il s'agit de déterminer la solubilité sont décomposables par la chaleur.

Quel que soit le procédé employé, la partie principale de l'opération est d'obtenir une dissolution saturée. On peut y arriver de deux manières différentes.

Le moyen le plus simple et en même temps le plus sûr consiste à placer dans le liquide un excès du corps à dissoudre, et à abandonner le tout pendant un temps suffisant dans un milieu dont la température soit constante.

Le second moyen n'est applicable qu'aux corps qui, selon la règle générale, se dissolvent plus à chaud qu'à froid. Il consiste à saturer

le liquide à une température plus élevée que celle où l'on veut faire la détermination, et à le laisser ensuite refroidir. L'excès du corps dissous se dépose, et lorsque le thermomètre marque le degré voulu, il ne reste plus qu'à décanter.

Ce procédé est sujet à l'erreur. Il arrive quelquefois que, lorsque la température s'abaisse, l'excès du corps soluble qui devrait se déposer ne se dépose pas; le liquide contient alors en dissolution une quantité de ce corps supérieure à celle qu'il en aurait pris si l'on eût fait la solution directement à cette température; Toutefois, il suffit généralement, dans ce cas, d'agiter la liqueur pour que l'excès du corps dissous cristallise; les liqueurs qui sont dans ces conditions portent le nom de dissolutions sursaturées.

Pour les obtenir, il faut les abriter du contact de l'air pendant le refroidissement. On y parvient soit en les enfermant dans un tube scellé à la lampe, soit en les recouvrant d'une couche d'huile ou simplement en les plaçant sous une cloche. Il suffit, dans le premier cas, de briser la pointe du tube qui les contient; et, dans le second, d'agiter le liquide avec une baguette de verre pour amener la cristallisation.

L'expérience réussit très-bien avec le sulfate de soude. On verse dans un tube de verre à entonnoir (fig. 12) une solution de ce sel

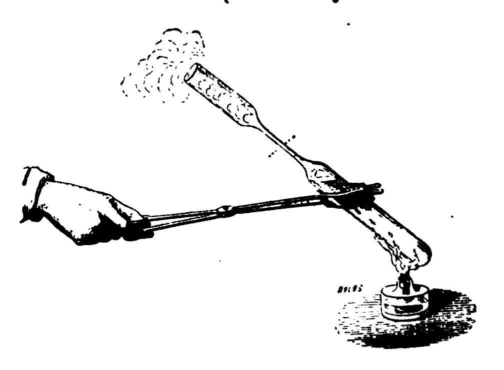


Fig. 12.

saturée à chaud, en ayant soin de remplir les $\frac{7}{8}$ environ de la capacité du tube; puis on fait bouillir le liquide afin de chasser l'air au moyen de la vapeur d'eau, et pendant l'ébullition, on ferme à la lampe dans

la partie étranglée. On peut alors laisser refroidir l'appareil sans que le sulfate de soude cristallise ; mais si l'on vient à briser la pointe du tube, la cristallisation se fait aussitôt, et le liquide se prend en masse.

Lorsqu'on a obtenu une dissolution sursaturée en la mettant à l'abri de l'air, soit au moyen d'une couche d'huile, soit au moyen d'une cloche, on observe certains phénomènes curieux :

Ainsi, trempe-t-on une baguette de verre dans une telle solution, elle cristallise à l'instant. La baguette perd toutefois sa propriété si elle est chaude, ou si après avoir été chauffée elle s'est refroidie à l'abri de l'air.

Fait-on passer un courant d'air ordinaire à travers une dissolution sursaturée, la cristallisation a lieu aussitôt. L'air, au contraire, cesse de déterminer la cristallisation, si avant d'arriver dans la solution, il passe par un tube chaud, ou s'il traverse une série de tubes en U vides, ou s'il se tamise à travers du coton.

Ces faits, au premier abord extraordinaires, s'expliquent cependant fort aisément :

La cristallisation des dissolutions sursaturées est due aux poussières qui se déposent sur les objets, ou que l'air tient en suspension. De plus, on a démontré que pour que ces poussières jouissent de cette propriété, elles doivent contenir des traces de la matière qui constitue la dissolution sursaturée. Si bien, que ces sortes de dissolutions sont les réactifs les plus sensibles que l'on puisse imaginer pour déterminer si l'air contient ou ne contient pas les corps dont elles sont composées.

Or, lorsqu'on tamise l'air, ou qu'on le fait passer à traver une série de tubes en U, on le prive de ses poussières. Et lorsqu'on le chauffe, on fait perdre à celles de ces poussières qui pourraient amener la cristallisation, leur forme cristalline, et avec cette dernière leur faculté de servir de noyau à un cristal.

Solubilité des gaz. Les lois que nous venons d'étudier comme s'appliquant à la solubilité des corps solides, ne s'appliquent plus à la solubilité des gaz.

Lorsqu'un liquide dissout un solide, l'affinité des deux corps détermine seule le changement d'état du solide, et comme ce changement d'état exige du calorique, la chaleur favorise la dissolution.

Lorsque c'est un gaz qui se dissout, l'affinité du liquide pour le gaz détermine encore un changement d'état, mais en ordre inverse. Ce nouveau changement d'état, au lieu d'être accompagné d'une

absorption de calorique, est accompagné d'un dégagement de chaleur. Il est évident, d'après cela, que si l'on chauffe, on tendra à produire un effet inverse de celui qui résulte de l'affinité des deux corps, c'est-à-dire à détruire la dissolution.

Ce que le raisonnement nous conduit à admettre, l'expérience nous le démontre. Les quantités de gaz dissoutes dans un liquide décroissent avec l'élévation de la température, et lorsque celle-ci est suffisamment élevée, la totalité du gaz redevient libre.

D'un autre côté, lorsqu'on comprime les gaz on en rapproche les molécules, et l'accroissement de la force attractive qui agit entre ces petites masses en est la conséquence. En comprimant les gaz, on produit donc le même effet que si on les refroidissait. Cela est si vrai, qu'on parvient à liquéfier les gaz par le seul effet de la pression.

Nous en conclurons que la pression doit, comme l'abaissement de la température, favoriser la dissolution des gaz, et ici encore le raisonnement est confirmé par l'expérience.

Les gaz, en effet, se dissolvent proportionnellement à la pression. Quand celle-ci devient deux, trois, quatre fois plus grande, le poids du gaz dissous devient aussi deux, trois, quatre fois plus grand.

On peut encore exprimer ce principe en disant qu'un liquide à une température donnée dissout toujours le même volume d'un gaz, quelle qu'en soit la pression. Comme à volume égal les poids des gaz sont proportionnels aux pressions qu'ils supportent, il est évident que les deux énoncés se confondent.

On a dans l'eau de Seltz un exemple vulgaire de l'action de la pression sur la solubilité des gaz. Cette eau a été saturée d'anhydride carbonique à 5 atmosphères; aussi, lorsqu'on la met en communication avec l'atmosphère ordinaire, la pression diminuant des $\frac{4}{5}$, les $\frac{4}{5}$ du gaz dissous se dégagent et produisent une mousse considérable.

Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'un liquide agit, non plus sur un gaz unique, mais sur un mélange de plusieurs gaz.

Soit un mélange de deux gaz A et B, dans lequel A entre pour $\frac{1}{5}$ et B pour $\frac{4}{5}$; si, le volume restant le même, le gaz B disparaissait, le gaz A occuperait seul tout l'espace et aurait, par suite, une pression 5 fois moindre que celle du mélange primitif. Il serait alors susceptible de se dissoudre proportionnellement à cette pression. Appelons P la quantité qui s'en dissoudrait.

Si le gaz A disparaissait, B occuperait seul tout l'espace et aurait une pression qui serait les $\frac{4}{5}$ de celle du mélange. Il pourrait se dis-

soudre proportionnellement à cette pression. Soit P' la quantité qui s'en dissoudrait.

On constate que lorsque les deux gaz sont mélangés, les quantités respectives de A et de B qui se dissolvent sont égales à P et à P'.

C'est ce qu'on exprime en disant : *Lorsqu'un liquide agit sur un mélange de plusieurs gaz, il dissout de chacun d'eux ce qu'il en dissoudrait si ce gaz était seul avec la part de pression qui lui revient dans le mélange.*

EAU D'INTERPOSITION, EAU DE CRISTALLISATION, EAU DE CONSTITUTION.

Lorsqu'un corps cristallise, il arrive quelquefois que les cristaux, en se superposant, emprisonnent une certaine quantité de l'eau mère (dissolution dans laquelle le cristal se forme). Dans ce cas, l'eau emprisonnée ne présente aucun rapport de composition constant avec le cristal; elle s'y trouve à l'état de simple mélange. On l'appelle *eau d'interposition.*

Par contre, beaucoup de cristaux contiennent de l'eau en proportion définie et à l'état de véritable combinaison. Cette eau combinée porte le nom d'*eau de cristallisation.*

Un même corps peut cristalliser avec des proportions d'eau différentes, selon les conditions dans lesquelles les cristaux ont pris naissance; ainsi, le sulfate de magnésie cristallisé à la température ordinaire retient 7 molécules d'eau et répond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ Mg'' \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 7 \text{ aq.}$$

dans laquelle aq. représente une molécule d'eau de cristallisation. Le même sel au-dessous de 0° se dépose de sa dissolution avec 12 molécules d'eau et répond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ Mg'' \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 12 \text{ aq.}$$

L'eau de cristallisation ne paraît pas jouer un rôle important dans la constitution du corps auquel elle est unie. Lorsqu'on la chasse à l'aide d'une chaleur suffisante et qu'on redissout ensuite le corps, on peut le faire cristalliser de nouveau; il reprend alors toute l'eau qu'il avait perdue. On observe dans ce cas que pas une de ses propriétés physiques ou chimiques n'a été modifiée.

Cette eau, au contraire, joue un rôle important dans la forme du cristal ; si on l'élimine par évaporation, le cristal se détruit.

Les corps qui contiennent de l'eau de cristallisation et dont la solubilité s'accroît avec la température, donnent quelquefois lieu à un singulier phénomène. Lorsqu'on les chauffe, ils se dissolvent dans leur eau de cristallisation et paraissent fondre ; si on continue à les chauffer, l'eau s'évapore et le corps reprend l'état solide. Ce n'est qu'à une température beaucoup plus élevée qu'il fond réellement. Cette fusion apparente a reçu le nom de fusion aqueuse par opposition avec la fusion vraie qu'on appelle fusion ignée.

Il est des cristaux qui peuvent perdre leur eau de cristallisation en totalité ou en partie par simple exposition à l'air, et qui en même temps tombent en poussière ; on les dit efflorescents. Le sulfate de soude jouit à un haut degré de cette propriété.

D'autres corps, au contraire, ont une telle affinité pour l'eau qu'ils s'emparent de celle que l'atmosphère contient à l'état de vapeur ; on les appelle déliquescents. Le carbonate de potasse est de ce nombre ; lorsqu'on l'abandonne pendant quelques jours au contact de l'air, au lieu du corps solide qu'on a laissé on retrouve une solution sirupeuse.

On s'est demandé si l'eau existe dans les cristaux à l'état liquide ou à l'état solide. La chaleur spécifique de la glace différant de celle de l'eau, on a pu résoudre le problème.

On sait que la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température d'un composé est égale à la somme des quantités qu'absorbe chaque composant en particulier. Si donc on appelle $M, M' M''$ les masses de trois corps, et C, C', C'' leur chaleur spécifique, la quantité de chaleur capable d'élever de 1° $M + M' + M''$, sera $MC + M'C' + M''C''$. La quantité de chaleur qui élèvera de 1° l'unité de poids du composé, c'est-à-dire la chaleur spécifique de ce dernier, sera $\frac{MC + M'C' + M''C''}{M + M' + M''}$.

Or, les cristaux hydratés ont une capacité calorifique qui est donnée par la formule $\frac{MC + M'C'}{M + M'}$ en représentant par M et M', C et C' les masses et les capacités calorifiques respectives du corps anhydre et de l'eau ; à la condition toutefois de faire C' égal à la chaleur spécifique de la glace. C'est donc à l'état de glace que l'eau existe dans les cristaux.

Pour déterminer la proportion d'eau de cristallisation qu'un cristal renferme, on pèse une certaine quantité de ce dernier réduit en poudre; soit P son poids. On le place ensuite dans une étuve chauffée à 100° par l'eau bouillante, ou dans une étuve à huile chauffée à 120°, 140°, 200°, etc, etc., selon la facilité avec laquelle il se déshydrate. On prolonge l'action de la chaleur jusqu'à ce que deux pesées successives n'indiquent plus aucune perte de poids; soit P′ le poids de la matière desséchée, P — P′ représente l'eau de cristallisation. On peut, connaissant ces nombres, déterminer à l'aide d'une proportion le poids de l'eau qui est combinée avec une molécule du corps anhydre. Q étant le poids moléculaire du corps, il vient, en effet, $P : P - P' :: Q : x$, d'où $x = \frac{Q(P - P')}{P}$. Il suffit de diviser x par le poids moléculaire de l'eau, c'est-à-dire par 18, pour savoir quel est le nombre de molécules d'eau combinées avec une molécule du corps et pour connaître la formule du cristal.

Quelquefois les corps perdent de l'eau sous l'influence de la chaleur et sont par ce fait même altérés dans leurs propriétés à tel point que, redissous dans l'eau, ils ne reprennent plus leurs caractères primitifs.

L'acide citrique cristallisé à froid a pour formule $C^6H^8O^7 + aq.$ A 100° il perd son eau de cristallisation; mais si on le chauffe plus fortement, il perd encore une molécule d'eau. Sa formule devient alors $C^6H^6O^6$.

Le composé déshydraté constitue un acide nouveau, l'acide aconitique, entièrement différent de l'acide citrique et incapable de régénérer ce dernier sous l'influence de l'eau.

L'eau dont l'élimination détermine un changement dans la nature des corps se nomme *eau de constitution*. Existe-t-elle toute formée dans les molécules des composés qui la perdent? On l'ignore; il est probable toutefois qu'elle se forme de toutes pièces, au moment même où l'on chauffe, par suite de l'union d'une partie de l'hydrogène avec une partie de l'oxygène que renferment les corps sur lesquels on opère. On conçoit que l'action de la chaleur puisse produire une semblable modification dans une molécule complexe, et il n'est nullement nécessaire d'admettre, pour expliquer le phénomène, que l'eau soit toute formée dans les molécules dont il s'agit.

POLYMORPHISME, ALLOTROPIE, ISOMÉRIE.

Rien n'est plus malaisé que de définir ces trois mots et de déterminer exactement leurs acceptions respectives.

Il existe une vaste série de phénomènes dont le polymorphisme constitue les premiers termes, l'allotropie les termes intermédiaires, et l'isomérie les termes extrêmes. Or, lorsqu'on divise une série en plusieurs parties, on assigne à chacune d'elles certains caractères distinctifs pris de ses moyens termes; quant aux termes extrêmes, ils participent toujours des propriétés des deux groupes qu'ils séparent. Il en résulte que les groupes dont nous parlons ne peuvent être distingués par des caractères d'une valeur absolue. Il faut donc, pour définir le polymorphisme, l'allotropie et l'isomérie, donner de ces trois expressions une idée claire, sans s'inquiéter si on laisse en dehors certains faits dont le classement est difficile, défaut inhérent au système même de la classification.

Les solides que l'on fait cristalliser dans des conditions différentes cristallisent quelquefois dans deux systèmes différents. On les dit alors polymorphes. Le soufre, qui par voie de dissolution cristallise en octaèdres du quatrième système, cristallise par voie de fusion en prismes à base rhombe du cinquième système. C'est un corps polymorphe.

Le mot polymorphe, créé pour les différences qu'offrent les corps dans leur cristallisation, a reçu ensuite une extension plus grande. M. Dumas l'a appliqué à des changements de coloration et de consistance qui se produisent par l'action de la chaleur.

On peut dès lors définir le polymorphisme : *La faculté que possèdent des corps chimiquement identiques de jouir de propriétés physiques différentes selon les conditions dans lesquelles ils sont placés.*

De même qu'un corps placé dans des conditions dissemblables peut éprouver des modifications dans ses propriétés physiques, il peut en éprouver dans ses propriétés chimiques; dans ce cas, on a des faits d'allotropie ou d'isomérie.

Ces deux derniers mots sont cependant fort loin d'être synonymes.

Après avoir étudié avec soin les diverses acceptions dans lesquelles ces deux mots ont été pris, je suis resté convaincu que les chimistes ont instinctivement désigné sous le nom d'allotropie des faits dans lesquels, tout en voyant des corps jouir de propriétés chimiques dif-

férentes, on peut constater que c'est toujours le même corps qui est ainsi modifié.

Au contraire, on a appelé isomères des corps entièrement distincts, mais ayant même composition qualitative et quantitative.

Ainsi, le phosphore est-il chauffé, il change de propriétés, comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire; ce changement porte même sur ses propriétés chimiques. Vient-on à chauffer plus fort; le phosphore recouvre ses propriétés premières. Le phosphore peut donc exister sous deux états différents, mais c'est toujours du phosphore. Le phénomène est un phénomène d'allotropie.

Comparons maintenant le formiate d'éthyle $C^3H^6O^2$ avec l'acétate de méthyle $C^3H^6O^2$. Ces deux corps ont même composition; mais jamais ils ne peuvent se transformer l'un dans l'autre; il y a plus, vient-on à détruire leur molécules au moyen des mêmes réactifs, les produits que l'on obtient sont tout à fait différents. Le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle sont deux corps parfaitement distincts, deux corps isomères.

Les chimistes ont bien senti, sans l'avoir jamais déterminé, que c'est là la différence qui existe entre l'allotropie et l'isomérie. Lorsqu'ils veulent désigner des faits d'allotropie, ils donnent au corps sur lequel on les observe un nom invariable et disent qu'il affecte plusieurs états, tandis qu'ils donnent des noms parfaitement distincts aux corps isomères.

On ne donne pas deux noms au soufre, au phosphore, à l'hydrate de fer au maximum; on dit que chacun de ces corps existe sous deux états allotropiques distincts, mais on désigne par des noms différents le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle; l'aldéhyde et l'oxyde d'éthylène, qui ont l'un et l'autre pour formule C^2H^4O, etc.

Un exemple tiré de l'histoire naturelle fera bien comprendre ma pensée : l'allotropie ne fait que des races, l'isomérie crée des espèces distinctes.

En résumé, on doit donc entendre par allotropie :

Cette propriété en vertu de laquelle un même corps peut avoir des caractères chimiques différents,

Et par isomérie :

Ce fait, que des corps différents peuvent présenter une composition qualitative et quantitative identique.

Au début, le mot allotropie n'avait été appliqué qu'aux éléments, plus tard on l'a appliqué aussi à quelques composés; nous l'applique-

rons à tous les corps en nous tenant dans les limites des définitions précédentes. Il en résulte que certains composés réputés isomères ne seront pour nous que des modifications allotropiques d'un seul et même corps; pour ne citer qu'un exemple : l'acide tartrique qui dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, l'acide tartrique qui dévie à gauche le même plan de polarisation et celui qui ne le dévie pas du tout ne sont pas, à nos yeux, trois composés isomères, mais bien un même composé qui affecte plusieurs états allotropiques.

Les corps isomères peuvent présenter entre eux des rapports de composition différents; de là plusieurs classes d'isoméries.

Ces classes, selon M. Berthelot, sont au nombre de cinq; nous en conserverons seulement quatre, parce que dans la cinquième et sous le nom d'isomérie physique, M. Berthelot place ce que l'on appelle généralement allotropie.

Première classe. Elle renferme des corps qui n'ont d'autres rapports que leur identité de composition, sans qu'on puisse observer les moindres analogies dans leurs métamorphoses. Leurs molécules correspondent d'ailleurs à des formules, tantôt identiques, tantôt multiples les unes des autres.

Ce sont les isoméries par composition équivalente. Comme exemple nous citerons : l'aldéhyde et l'oxyde d'éthylène, dont la formule commune est C^2H^4O; la lactide et l'acide acrylique, qui ont tous deux pour formule $C^3H^4O^2$; l'acide lactique, qui répond à la formule $C^3H^6O^3$, et la glucose, qui répond à la formule $C^6H^{12}O^6$, double de la précédente.

Deuxième classe. On y rencontre des composés formés par l'union de composants différents, mais présentant de tels rapports que dans le fait de la combinaison il s'établit une espèce de compensation; l'un des générateurs du corps isomère possédant en plus ce que l'autre possède en moins, relativement aux générateurs de l'autre corps isomère.

Ce sont les isoméries par métamérie. Les faits de cet ordre sont nombreux. Le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle nous en fournissent un exemple. Dans le formiate d'éthyle $\left.\begin{matrix} CHO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$ le radical acide CHO contient un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène de moins que le radical acide C^2H^3O de l'acétate de méthyle $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$; mais par contre le radical méthyle CH^3 qui est dans le second de ces corps, contient CH^2 de moins que le radical éthyle C^2H^5

qui fonctionne dans le premier. En fin de compte, les deux composés contiennent donc le même nombre d'atomes de chaque élément composant.

Troisième classe. Elle comprend tout un groupe de substances dont les propriétés sont semblables et la composition centésimale identique, mais dont la composition moléculaire diffère, le poids moléculaire des unes étant un multiple du poids moléculaire des autres.

Ce sont les isoméries par polymérie. A titre d'exemple nous citerons : l'éthylène C^2H^4, le propylène C^3H^6, le butylène C^4H^8.

Quatrième classe. On y range des corps qui ont même composition centésimale et même formule ; qui de plus présentent le même système général de réaction ; mais qui restent distincts par un certain nombre de propriétés physiques et chimiques, qu'ils conservent en traversant leurs combinaisons ou du moins quelques-unes d'entre elles.

Ce sont les isoméries proprement dites. Le phénol crésylique et l'alcool benzilique, qui l'un et l'autre ont pour formule C^7H^8O ; l'acide toluique et l'acide alpha-toluique, dont la formule est $C^8H^8O^2$, appartiennent à cette classe (*).

CLASSIFICATION.

Comme nous avons eu déjà l'occasion de le dire, on a rangé les corps simples en une série telle que chaque corps y soit électro-positif relativement aux éléments qui le précèdent, et électro-négatif relativement à ceux qui le suivent.

Cette série n'indiquant ni les analogies ni les différences de propriétés que présentent les corps, il ne peut être rationnel de l'appliquer à l'étude.

On a également divisé les corps en métalloïdes et métaux, et subdivisé ensuite chacune de ces classes. Les caractères qui servent à établir cette division sont loin d'être suffisants.

La seule classification naturelle consisterait à faire de tous les corps simples plusieurs familles, dont chacune contiendrait ceux qui ont la

(*) A ces diverses classes d'isomérie M. Berthelot ajoute la *Kénomérie ou isomérie des corps formés par l'élimination d'éléments différents ou identiques, aux dépens de composés distincts.* Ainsi, l'aldéhyde et l'oxyde d'éthylène qui ont tous deux pour formule C^2H^4O et qui dérivent, la première, de l'alcool C^2H^6O par élimination de H^2, et le deuxième du glycol $C^2H^6O^2$ par élimination de H^2O, seraient des corps kénomères. Nous n'avons pas conservé cette classe d'isomérie qui ne s'appuie pas sur la constitution des corps et dont la création nous paraît arbitraire.

même atomicité. Puis, dans chaque famille, on rangerait les corps entre eux en se basant sur le principe de la sériation électrique.

Ainsi la première famille renfermerait les corps monoatomiques : fluor, chlore, brome, iode, hydrogène, argent, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, et peut-être le thallium, dont la place n'est pas encore bien sûrement déterminée. Les premiers de ces corps sont électro-négatifs et les derniers électro-positifs.

Nous nous en tiendrons cependant à la classification qui divise les corps en métalloïdes et métaux, en ajoutant toutefois aux métalloïdes certains éléments jusqu'ici réputés métaux, et qui, depuis les recherches de M. Marignac, ne peuvent plus être séparés du silicium. Quant aux subdivisions nous nous appuyerons, pour les faire, sur l'atomicité des corps. Nous ferons cependant quelques exceptions à cette règle générale et quelquefois nous classerons certains corps non pas selon leur atomicité absolue, mais selon leur quantivalence la plus ordinaire. Nous agirons ainsi toutes les fois que l'atomicité absolue ne se manifeste que dans des cas fort rares, comme cela a lieu pour l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure qui sont au fond tétratomiques mais qui fonctionnent presque toujours comme bivalents, et comme on le remarque aussi dans l'iode qui se comporte dans l'immense majorité des cas comme monovalent bien qu'il soit triatomique.

Le tableau suivant met en relief les différences qui distinguent les métalloïdes des métaux.

MÉTALLOÏDES.	MÉTAUX.
1° Plusieurs métalloïdes sont gazeux.	— Il n'y a aucun métal gazeux.
2° Les métalloïdes n'ont pas l'éclat dit métallique.	— Les métaux jouissent de l'éclat dit métallique.
3° Les métalloïdes conduisent mal la chaleur et l'électricité.	— Les métaux sont bons conducteurs de l'électricité et du calorique.
4° Les métalloïdes ont une densité relativement faible.	— Les métaux ont une densité relativement forte.
5° Les oxydes des métalloïdes, en se combinant à l'eau, produisent ordinairement des acides, rarement des bases.	— Les oxydes des métaux, en se combinant à l'eau, produisent des bases, rarement des acides.
6° Les métalloïdes sont toujours électro-négatifs dans les composés qu'ils forment en s'unissant aux métaux.	— Les métaux sont toujours électro-positifs dans les composés qu'ils forment en s'unissant aux métalloïdes.

Subdivision des métalloïdes. Nous diviserons les métalloïdes en cinq familles naturelles; notre classification est celle de M. Dumas, légèrement modifiée.

Première famille. Elle contient les métalloïdes monoatomiques. Ce sont : le chlore, le brome, l'iode, le fluor et l'hydrogène.

Deuxième famille. Elle renferme les métalloïdes diatomiques, qui sont : l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

Troisième famille. Elle ne contient jusqu'ici qu'un seul métalloïde, le bore, qui est triatomique.

Quatrième famille. Nous y rangeons les métalloïdes tétratomiques, savoir : le silicium, le zirconium, le titane, l'étain et le thorium.

Cinquième famille. Elle renferme les métalloïdes pentatomiques, qui sont : l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, l'uranium, le tantale et le niobium.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES CORPS SIMPLES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

MÉTALLOÏDES

PREMIÈRE FAMILLE (MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES)

CHLORE $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 35,5   Poids moléculaire = 71

Le chlore peut s'obtenir soit en chauffant du bioxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique, soit en chauffant le même oxyde avec un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium.

1er PROCÉDÉ

$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de manganèse.}}{\left.\begin{matrix}Mn''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Chlore libre}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

2e PROCÉDÉ

$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$= \underset{\text{Sulfate de manganèse.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Mn''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Sulfate de soude.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chlore libre.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Le chlore est gazeux dans les conditions ordinaires. Il se liquéfie sous une pression de cinq atmosphères; sa couleur est jaune verdâtre, sa densité à l'état gazeux est de 2,44, et à l'état liquide de 1,33. Il résulte de la grande densité du chlore gazeux que, si l'on fait dégager ce gaz par un tube dont l'extrémité débouche au

fond d'un vase, l'air se trouve peu à peu déplacé et le flacon s'emplit de chlore pur.

Le chlore se dissout dans le tiers environ de son volume d'eau. Pour en obtenir une solution saturée on se sert d'un appareil dont on fait usage pour dissoudre un gaz quelconque dans un liquide. Cet appareil se nomme appareil de Woulf. Il se compose (*fig.* 13) d'une

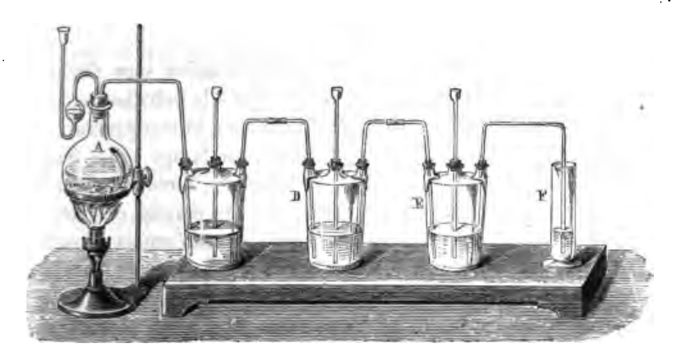


Fig. 13.

série de flacons à trois tubulures C, D, E, F. Chaque flacon reçoit trois tubes : le premier, placé dans la tubulure du milieu, plonge jusqu'au fond du vase et se termine en entonnoir à sa partie supérieure; il est destiné à introduire de l'eau dans le flacon; de plus, si, par suite d'un abaissement de température, la pression diminuait dans un vase, le liquide du vase suivant tendrait à s'élever dans un des tubes latéraux et à passer dans le premier vase. Le tube du milieu rend cet accident impossible; quand le gaz se raréfie dans un flacon, l'air entre par ce tube et la pression se rétablit. Le tube du milieu se nomme, par cette raison, tube de sûreté. Les deux autres tubes s'engagent dans les deux tubulures latérales, l'un plonge jusqu'au fond du liquide, c'est celui qui amène le gaz à dissoudre; l'autre s'arrête à la partie inférieure du bouchon et ne plonge, par conséquent, pas dans le liquide; il a pour effet de livrer passage au gaz qui n'a pas été dissous et qui se rend dans les flacons suivants.

Dans le cas du chlore, le tube qui termine l'appareil plonge dans une éprouvette qui contient un lait de chaux afin d'absorber l'excès de chlore et d'en éviter ainsi les effets irritants.

Lorsqu'on réfroidit à 0° la solution de chlore, on obtient des cristaux qui renferment 28 parties de chlore et 72 d'eau, ce qui correspond à peu près à la formule $Cl^2.10H^2O$. Ces cristaux, enfermés dans un tube scellé à la lampe, s'y décomposent lorsqu'on les chauffe, et le gaz qui se développe, trop abondant pour se dissoudre dans l'eau devenue libre, se comprime au point de se liquéfier. Le tube contient alors deux couches : l'une de chlore liquide, l'autre d'eau saturée de ce métalloïde.

Le chlore se combine directement à l'hydrogène sous l'influence de la lumière : quand on soumet le mélange à la radiation solaire, la réaction est instantanée et une explosion en est la conséquence ; à la lumière diffuse elle exige, au contraire, un temps assez long. A l'obscurité absolue la combinaison ne se fait pas, à moins qu'on n'emploie du chlore préalablement insolé; dans ce dernier cas, elle est également instantanée. Le chlore insolé se différencie encore du chlore ordinaire par d'autres propriétés. Il dégage plus de chaleur en réagissant sur la potasse, et même, lorsque les solutions de cette base sont étendues, il y forme du chlorate de potasse, ce qui n'a pas lieu avec le chlore normal. Le chlore insolé constitue donc un état allotropique du chlore.

Le chlore se combine directement à la plupart des métaux et particulièrement au mercure, ce qui empêche de le recueillir sur ce liquide.

L'arsenic et l'antimoine en poudre prennent feu spontanément lorsqu'on les projette dans un vase rempli de chlore; le cuivre y brûle également lorsqu'il a été préalablement chauffé. Le phosphore s'y enflamme spontanément.

Si l'on fait passer du chlore et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'eau est décomposée; l'oxygène est mis en liberté et de l'acide chlorhydrique prend naissance; à froid et sous l'influence de la lumière, la solution de chlore subit avec le temps une décomposition semblable.

En présence de l'eau le chlore agit comme un oxydant énergique : il s'empare de l'hydrogène et met en liberté de l'oxygène, lequel, à l'état naissant, a des affinités très-prononcées. On peut facilement transformer, par ce moyen, l'acide sulfureux en acide sulfurique.

$$\underset{\text{Acide sulfureux.}}{\left.\begin{matrix}SO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2}{''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Le chlore, en réagissant sur les substances organiques, les modifie profondément, à cause de son affinité pour l'hydrogène que ces substances contiennent. Il détruit les principes colorants et les miasmes. Ces deux propriétés sont utilisées.

Dans l'industrie, on met à profit l'action décolorante pour le blanchiment des étoffes de lin et de coton.

En médecine, on utilise la propriété désinfectante pour assainir les lieux où se trouvent des miasmes.

BROME $\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 80 Poids moléculaire = 160

Le brome s'obtient par le même procédé que le chlore, c'est-à-dire en chauffant un mélange de bromure de sodium, de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. On recueille les vapeurs dans un récipient refroidi. Le brome attaquant vivement les bouchons, il est bon d'employer des appareils dont toutes les pièces soient rodées à l'émeri.

Le brome est liquide à la température ordinaire ; sa couleur est alors d'un rouge brun foncé ; à — 20° il devient solide et se prend en lames grises feuilletées ; vers 47° il se réduit en vapeurs jaunâtres.

La densité du brome liquide est 2,97, celle du brome en vapeurs est 5,39.

L'odeur de ce corps est très-irritante, elle attaque vivement les organes de la respiration.

Le brome se combine à l'eau à 0°, en formant un hydrate cristallisable. Cet hydrate se détruit à 15° ou 20°.

Les affinités du brome sont de même nature que celles du chlore, toutefois le brome se combine avec plus d'énergie que le chlore à l'oxygène, et avec moins d'énergie à tous les autres corps. Il en résulte que le chlore chasse le brome de tous les composés que forme ce dernier avec des corps autres que l'oxygène, et qu'il est chassé par le brome de ses composés oxygénés.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE BROME.

On connaît seulement un chlorure de brome, mal étudié.

IODE $\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 127 Poids moléculaire = 254

On peut obtenir ce métalloïde soit en décomposant une solution d'iodure de sodium par un courant de chlore et recueillant sur un filtre l'iode pulvérulent qui se précipite; soit par la même réaction que le chlore et le brome, en substituant un iodure métallique aux chlorures ou aux bromures.

L'iode est solide, cristallisé en paillettes grisâtres qui ont l'éclat métallique. Il fond à 107° et bout à 180°. Ses vapeurs sont d'une magnifique couleur violette. L'odeur de l'iode a quelque analogie avec celle du chlore, mais elle est beaucoup plus légère et peut être fort bien tolérée.

L'eau pure n'en dissout que $\frac{1}{7000}$ de son poids, mais elle en dissout des quantités considérables lorsqu'elle tient en dissolution des iodures ou de l'acide iodhydrique. L'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et les essences dissolvent l'iode avec facilité.

La densité de l'iode est 4,95, sa densité de vapeur 8,716. L'iode tache le papier et la peau en brun; la coloration ne persiste pas.

Les quantités les plus faibles d'iode colorent en bleu intense l'amidon bouilli dans l'eau (empois d'amidon). La liqueur se décolore à chaud et reprend sa couleur par le refroidissement.

Les affinités de l'iode sont de même nature que celles du chlore et du brome; seulement, ayant pour l'oxygène une affinité plus énergique que ces deux corps, l'iode possède pour tous les autres éléments des affinités plus faibles que les leurs. Il en résulte que, tandis que le chlore et le brome le chassent de toutes ses combinaisons non oxygénées, c'est lui qui chasse le chlore et le brome de leurs composés oxygénés.

L'iode est très-employé en médecine, c'est un médicament précieux; il guérit le goître, lorsque ce dernier est dû non à une dégénérescence, mais à une simple hypertrophie du corps thyroïde; surtout il empêche cette affection de se manifester. On a conseillé de mêler aux aliments un composé iodé dans les lieux où le goître est endémique.

L'iode réussit encore dans la scrofule et dans les accidents ter-

tiaires de la syphilis. M. Piorry dit en avoir obtenu d'excellents résultats contre la phthisie pulmonaire.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE CHLORE ET LE BROME.

Chlorures d'iode. On connaît deux chlorures d'iode : un protochlorure ICl, et un perchlorure ICl^3. Ces deux chlorures s'obtiennent en faisant agir directement le chlore sur l'iode. Le chlore doit être en excès si l'on veut obtenir le perchlorure, et l'iode doit être en excès si c'est le protochlorure que l'on veut préparer.

Le protochlorure d'iode est liquide et le perchlorure solide, tous deux en présence d'une grande quantité d'eau et d'un excès de chlore donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide iodique.

Bromures d'iode. En combinant directement le brome à l'iode on obtient, selon les quantités respectives de ces corps, soit un protobromure solide, soit un perbromure liquide.

FLUOR $\left.\begin{matrix}Fl\\Fl\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 19 Poids moléculaire = 38

Le fluor existe dans les composés qui portent le nom de fluorures et dans l'acide fluorhydrique. La facilité avec laquelle il attaque tous les corps n'a pas permis jusqu'ici de l'obtenir à l'état de liberté.

HYDROGÈNE $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 1 Poids moléculaire = 2

L'hydrogène est contenu dans l'eau, où il entre en même temps que l'oxygène.

On peut obtenir l'hydrogène libre en faisant passer de la vapeur d'eau sur de la tournure de fer placée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

$$\underset{\text{Fer.}}{3Fe} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Oxyde de fer magnétique.}}{Fe^3\Theta^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)}$$

Il est cependant plus commode de déplacer à froid l'hydrogène des acides sulfurique ou chlorhydrique par un métal tel que le fer ou le zinc.

$$\underset{\text{Zinc.}}{Zn''} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Zn''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Cette opération s'exécute dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 14); dans l'une de ces tubulures est adapté un tube qui descend jusqu'au fond du liquide et permet de verser l'acide; dans l'autre est placé un tube qui s'arrête au niveau inférieur du bouchon et qui livre passage au gaz. On doit toujours, dans cette opération, employer un acide très-étendu, sinon le sulfate de zinc, ne trouvant pas à se dissoudre, se dépose sur le métal, le préserve du contact de l'acide et empêche l'opération de se continuer.

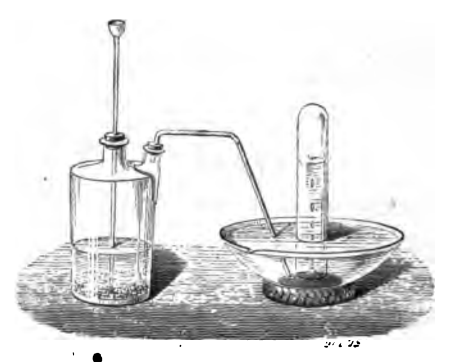


Fig. 14.

On peut encore obtenir l'hydrogène en décomposant l'eau par le potassium ou le sodium; on entoure de papier un morceau de l'un ou de l'autre de ces métaux et on l'introduit sous une cloche placée sur le mercure à l'extrémité supérieure de laquelle se trouve un peu d'eau. Le métal s'élève, par suite de son faible poids spécifique, jusqu'au sommet de la cloche; on voit alors l'eau et le mercure baisser, le potassium ou le sodium disparaître et la cloche se remplir d'hydrogène. La réaction qui s'accomplit est la suivante :

$$\underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Cette réaction est trop énergique pour qu'on puisse l'employer à la production continue de l'hydrogène; mais on peut la modérer en employant l'amalgame de potassium ou de sodium au lieu du métal pur. On opère alors dans un appareil semblable à celui dans lequel on traite le zinc par l'acide sulfurique.

Enfin on obtient de l'hydrogène chimiquement pur au moyen de la pile. On emploie à cet usage l'appareil (*fig.* 15); c'est une fiole en verre percée à sa partie inférieure d'un trou, dans lequel est mastiqué un fil de platine *a* recouvert d'une couche d'amalgame de zinc. Le flacon est ensuite rempli d'eau acidulée par de l'acide sulfurique

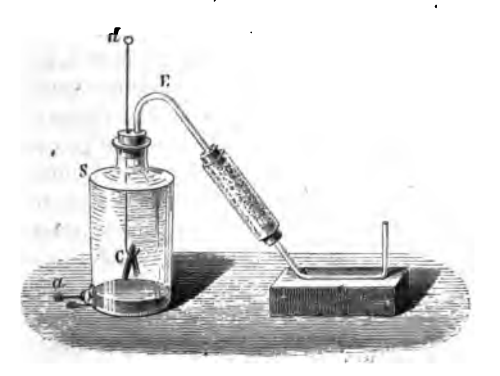


Fig. 15.

pur jusqu'au niveau du goulot en S. Ce goulot est fermé par un bouchon dans lequel on passe : 1° un fil de platine *d*, 2° un tube de dégagement E. Sur le trajet de ce dernier, on interpose un tube plus grand rempli de chlorure de calcium, corps très-avide d'humidité et destiné à dessécher le gaz. Le fil de platine *d* plonge dans le liquide et se termine par une anse C à laquelle est suspendue une feuille du même métal. Il suffit de mettre le fil *d* en communication avec le pôle négatif d'une pile de deux éléments Bunsen, et le fil *a* en communication avec le pôle positif de la même pile pour que de l'hydrogène pur se dégage en C.

L'hydrogène est gazeux; il n'a pu être liquéfié sous aucune pression et à aucune température; il est incolore, sans odeur ni saveur; sa densité est 0,0692.

L'eau en dissout $\frac{1}{100}$ de son volume environ. L'hydrogène est émi-

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR.

Acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$. L'acide chlorhydrique s'obtient en chauffant légèrement du chlorure de sodium avec de l'acide sulfurique.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de sodium. — Acide sulfurique. — Sulfate de sodium. — Acide chlorhydrique.

On peut encore l'obtenir en abandonnant pendant vingt-quatre heures à la lumière diffuse un mélange de volumes égaux de chlore et d'hydrogène.

L'acide chlorhydrique est gazeux, mais peut être liquéfié sous l'influence d'une forte pression; sa densité est égale à la moyenne des densités de ses composants; il est incolore et a une odeur très-irritante.

L'acide chlorhydrique est fort soluble dans l'eau. Ce liquide en dissout environ 500 fois son volume. Cette solution constitue un liquide très-acide, fumant à l'air, qu'on obtient au moyen de l'appareil de Woulf; lorsqu'on la distille elle perd une partie de son acide chlorhydrique, mais une autre partie reste intimement combinée au liquide.

A cause de sa grande solubilité dans l'eau, l'acide chlorhydrique doit être recueilli sur le mercure.

La solution d'acide chlorhydrique peut être exposée indéfiniment au contact de l'air sans se décomposer. Au rouge, l'oxygène décompose cet acide en mettant le chlore en liberté; encore, pour que l'opération réussisse, faut-il employer un grand excès d'oxygène vis-à-vis du chlore. Nous avons vu que, dans les conditions inverses, c'est le chlore qui décompose l'eau.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas le mercure, mais il dissout le potassium, le sodium, le fer, le zinc, etc., avec une grande facilité: il se forme alors un chlorure, et de l'hydrogène se dégage.

L'iode et le brome sont sans action sur cet acide.

Les bases et les anhydrides basiques réagissent sur lui en don-

nant naissance à des chlorures métalliques en même temps qu'à de l'eau.

1° $$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acide chlorhydrique.	Hydrate de potassium.	Chlorure de potassium.	Eau.

2° $$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\Theta = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acide chlorhydrique.	Oxyde de sodium anhydre.	Chlorure de sodium.	Eau.

Versé dans la solution d'un sel d'argent, l'acide chlorhydrique produit un précipité blanc de chlorure d'argent tout à fait insoluble dans l'eau.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acide chlorhydrique	Azotate d'argent.	Acide azotique..	Chlorure d'argent.

La composition de l'acide chlorhydrique peut être déterminée par voie analytique et par voie synthétique.

Par voie analytique. On introduit un volume connu de cet acide, à l'état gazeux et parfaitement sec, dans une petite cloche courbe placée sur la cuve à mercure (*fig.* 17); on met un globule de so-



Fig. 17.

dium dans la partie recourbée de cette cloche et l'on chauffe légèrement. Le métal s'empare du chlore et laisse de l'hydrogène pur. Cet hydrogène n'occupe que la moitié du volume qu'occupait le gaz chlorhydrique.

Or, si de la densité de l'acide chlorhydrique. . . .	1,2474
on retranche la demi-densité de l'hydrogène. . . .	0,0345
il reste.	1,2129

qui est à peu près la demi-densité du chlore.

Un volume de gaz acide chlorhydrique renferme donc un demi-volume de chlore et un demi-volume d'hydrogène unis sans condensation.

Par voie synthétique. On mêle des volumes connus de chlore et d'hydrogène, en ayant soin que l'hydrogène soit en excès; on abandonne le tout à la lumière diffuse pendant vingt-quatre heures et l'on absorbe ensuite par la potasse l'acide chlorhydrique produit. Le gaz qui reste est de l'hydrogène pur dont on détermine le volume. Celui-ci, retranché du volume d'hydrogène que contenait le mélange, donne l'hydrogène combiné. On voit ainsi qu'un volume de chlore s'empare d'un volume d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et comme, de plus, on n'observe aucune contraction pendant la combinaison de ces gaz, on en conclut qu'un volume de chlore, en s'unissant à un volume d'hydrogène, donne deux volumes d'acide chlorhydrique.

De cette connaissance des volumes qui entrent en combinaison, on peut passer facilement à la composition en poids; si l'on considère, en effet, que les poids de volumes égaux de chlore, d'hydrogène et d'acide chlorhydrique sont proportionnels aux densités respectives de ces gaz, on pourra poser les proportions :

$$1,2474 : 1,2129 :: 100 : x, \text{ d'où } x = \frac{1,2129 \times 100}{1,2474} = 97,24$$

$$\text{et } 1,2474 : 0,0345 :: 100 : x, \text{ d'où } x = \frac{0,0345 \times 100}{1,2474} = 2,76$$

qui donnent pour la composition centésimale de l'acide chlorhydrique :

Chlore.	97,24
Hydrogène.	2,76
	100,00

L'acide chlorhydrique étendu d'eau est quelquefois employé en médecine pour faire des pédiluves rubéfiants.

Acide bromhydrique. L'acide bromhydrique ne peut pas être obtenu pur par l'action de l'acide sulfurique sur un bromure, car l'acide sulfurique le décompose partiellement.

On l'obtient en faisant agir l'eau sur le bromure de phosphore.

$$\underset{\text{Bromure de phosphore.}}{PBr^3} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\Big\}\right)}$$

On opère généralement de manière à ce que le bromure se produise et se détruise dans la même opération. A cet effet, on fait tomber goutte à goutte le brome dans un vase qui contient du phosphore amorphe et de l'eau.

On peut aussi obtenir l'acide bromhydrique par l'action directe du brome sur l'hydrogène. Seulement, pour que la combinaison se fasse, il faut chauffer au rouge le mélange d'hydrogène et de vapeurs de brome; encore n'est-elle jamais complète.

Les propriétés de l'acide bromhydrique sont les mêmes que celles de l'acide chlorhydrique; on remarque, cependant, les deux différences suivantes :

1° La solution de l'acide bromhydrique exposée à l'air se colore en mettant un peu de brome en liberté sans cependant que la décomposition se continue. Rien de tel ne se produit avec l'acide chlorhydrique.

2° Sous l'influence du chlore, l'acide bromhydrique met du brome en liberté en même temps que de l'acide chlorhydrique prend naissance.

Acide iodhydrique. On prépare cet acide en décomposant l'iodure de phosphore par l'eau. Pour que l'iodure de phosphore se produise et se détruise dans la même opération, on chauffe dans une cornue un mélange d'iode, de phosphore et d'une petite quantité d'eau.

L'acide iodhydrique peut encore être obtenu en solution par la décomposition de l'acide sulfhydrique sous l'influence de l'iode.

$$\underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right)} + \underset{\text{Iode.}}{2\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{4\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Soufre.}}{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}}$$

On ne peut pas le préparer par synthèse directe, attendu que l'iode et l'hydrogène libres ne réagissent l'un sur l'autre dans aucune condition.

Les caractères qui distinguent l'acide iodhydrique des deux acides précédents sont les suivants :

1° Au contact de l'air la solution d'acide iodhydrique éprouve une décomposition continue, il se forme de l'eau et de l'iode libre.

$$4\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide iodhydrique. — Oxygène. — Eau. — Iode.

Ce métalloïde se dissout d'abord en colorant en brun la liqueur. La quantité d'acide iodhydrique que cette liqueur renferme diminuant sans cesse et celle de l'iode libre augmentant, ce dernier corps finit par ne plus pouvoir rester en dissolution, et se dépose alors en cristaux très-volumineux.

2° L'acide iodhydrique est décomposé par le chlore et le brome qui, l'un et l'autre, mettent l'iode en liberté.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}$$

Acide iodhydrique. — Brome. — Acide bromhydrique. — Iode.

Au contraire, si l'on fait agir l'acide iodhydrique sur du bromure ou sur du chlorure d'argent, il se produit de l'acide bromhydrique ou chlorhydrique et de l'iodure d'argent.

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'argent. — Acide iodhydrique. — Iodure d'argent. — Acide chlorhydrique.

3° L'acide iodhydrique est décomposé par le mercure avec formation d'iodure de mercure et d'hydrogène libre.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) + Hg'' = \left.\begin{matrix}Hg''\\I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Acide iodhydrique. — Mercure. — Biiodure de mercure. — Hydrogène.

Cette propriété est cause qu'on ne peut recueillir le gaz acide iodhydrique sur le mercure, et la grande solubilité de ce corps s'oppose à ce qu'on le recueille sur l'eau. On est obligé d'employer, pour l'obtenir, le même procédé que pour le chlore. Sa densité fort élevée lui permet, en effet, de déplacer l'air directement.

Ne pouvant recueillir l'acide iodhydrique sur le mercure, on ne peut pas l'analyser; seulement on constate que si de sa densité l'on retranche la demi-densité de l'hydrogène, il reste un nombre sensiblement égal à la demi-densité de la vapeur d'iode; de plus cet acide obéit au même système général de réactions que les acides chlor-

hydrique et bromhydrique ; comme eux il est donc formé d'un demi-volume d'hydrogène uni sans condensation à un demi-volume de vapeur d'iode.

Acide fluorhydrique. Ce composé se prépare par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium.

$$\left.\begin{matrix}Ca''\\ Fl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Fl\end{matrix}\right\}\right)$$

Fluorure de calcium. — Acide sulfurique. — Sulfate de chaux. — Acide fluorhydrique.

Le produit ainsi préparé est liquide à la température ordinaire ; mais lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride phosphorique, on absorbe l'eau qu'il renferme et l'on obtient l'acide fluorhydrique à l'état gazeux comme ses deux congénères. L'acide fluorhydrique présente une stabilité bien supérieure à celle de l'acide chlorhydrique. Il attaque le verre, propriété qui peut être utilisée à graver sur ce corps ; enfin, en réagissant sur l'oxyde d'argent, l'acide fluorhydrique donne naissance à un fluorure d'argent soluble.

L'acide fluorhydrique est un poison énergique ; il suffit d'en laisser tomber quelques gouttes sur la peau pour produire une brûlure longue à guérir et qui s'accompagne de fièvre.

Ces diverses propriétés distinguent l'acide fluorhydrique des trois hydracides précédents dont tous ses autres caractères le rapprochent.

Cette analogie suffit pour faire donner à cet acide la formule $\left.\begin{matrix}H\\ Fl\end{matrix}\right\}$, bien que, le fluor n'étant pas connu, on n'en puisse faire une analyse sûre, et bien que la facilité avec laquelle il attaque le verre ait empêché de déterminer sa densité de vapeur et par suite son poids moléculaire.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

Il y a peu de choses à dire sur ces corps au point de vue général, c'est-à-dire au point de vue de la théorie générale des combinaisons auxquelles ils peuvent donner naissance. En effet, chacun d'eux ayant une capacité de saturation égale à 1 ne peut se combiner qu'à un seul atome d'un autre corps monoatomique ; de là un nombre de combinaisons fort limité.

Le trichlorure d'iode ICl^3 fait exception à cette loi. M. Kékulé suppose qu'il résulte de l'union d'une molécule de chlore $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ avec une molécule de protochlorure d'iode $\left.\begin{matrix}I\\Cl\end{matrix}\right\}$. Dans cette hypothèse, le chlore y serait uni au protochlorure comme l'eau de cristallisation l'est aux diverses substances qui entrent dans les cristaux hydratés. Le perchlorure d'iode s'écrirait alors :

$$\left.\begin{matrix}I\\Cl\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Toutefois l'existence du corps $I'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.$ qui résulte du remplacement des trois atomes de chlore de ce chlorure par trois oxacétyles, prouve que l'iode est réellement triatomique, bien qu'il fonctionne presque toujours comme monovalent.

DEUXIÈME FAMILLE (MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES)

—

OXYGÈNE $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 16. Poids moléculaire = 32.

On peut préparer l'oxygène de plusieurs manières différentes :

1° On chauffe le protoxyde de mercure qui se scinde en oxygène et en mercure.

$$\underset{\text{Protoxyde de mercure.}}{2HgO} = \underset{\text{Mercure.}}{2Hg} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

La flamme d'une lampe à alcool suffit pour cette opération qui s'exécute dans un petit tube fermé (*fig.* 18).

2° On calcine au rouge du bioxyde de manganèse dans une cornue de grès. Cet oxyde perd alors le tiers de son oxygène.

$$\underset{\text{Protoxyde de manganèse}}{3MnO^2} = \underset{\text{Oxyde rouge de manganèse.}}{Mn^3O^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Comme le bioxyde de manganèse contient toujours un peu de carbonate du même métal, l'oxygène que l'on produit ainsi est accom-

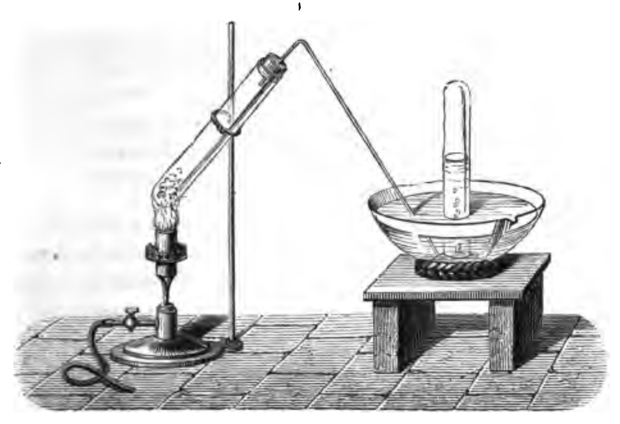


Fig. 18.

pagné d'anhydride carbonique. Pour l'en débarrasser on lui fait traverser, avant de le recueillir, un flacon à trois tubulures disposé comme dans l'appareil de Woulf, et contenant une dissolution de potasse (*fig.* 19).

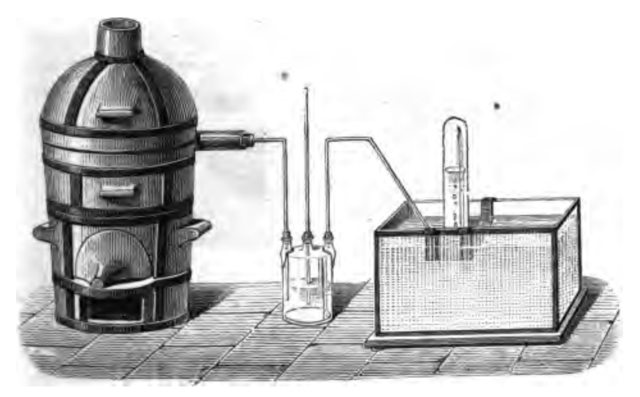


Fig. 19.

3° On chauffe fort légèrement du bioxyde de manganèse avec de

l'acide sulfurique dans un petit ballon (*fig.* 20) ; il se forme du sulfate de manganèse au minimum et de l'eau, et la moitié de l'oxygène que renfermait le bioxyde se dégage.

$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{2Mn\Theta^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)}$$

$$= \underset{\text{Sulfate de manganèse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\ Mn^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}}$$

Le carbonate de manganèse perdant à froid par l'action de l'acide sulfurique tout l'anhydride carbonique qu'il est capable de dégager, il suffit d'abandonner le mélange précédent à lui-même pendant quelque temps, avant de le chauffer, pour que l'oxygène que l'on recueille soit à peu près pur.

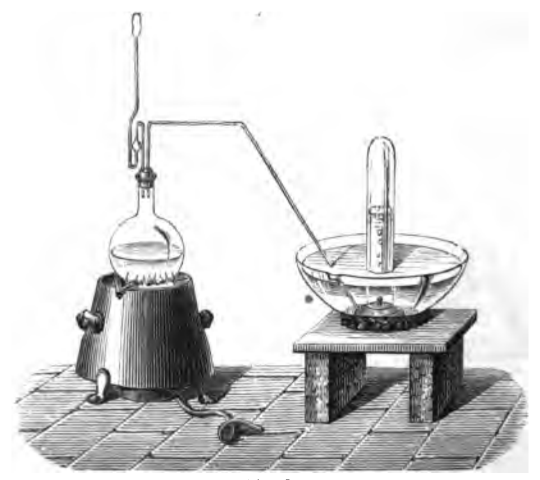


Fig. 20.

4° On chauffe le chlorate de potassium : il se dégage de l'oxygène et il reste du chlorure de potassium.

$$\underset{\text{Chlorate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\Theta^2\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}\right)}$$

On favorise beaucoup cette réaction en mêlant au chlorate de potassium une petite quantité d'oxyde de cuivre, de sesquioxyde de fer ou de bioxyde de manganèse. Ces oxydes agissent alors par contact et sans prendre part à la réaction.

5° On chauffe le dichromate de potassium avec de l'acide sulfurique à une douce chaleur ; l'oxygène prend naissance en même temps qu'il se produit de l'eau, du sulfate de chrome au maximum et du sulfate de potassium.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\ CrO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^3\right) + 8\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2\right)$$

Dichromate de potassium. — Acide sulfurique.

$$= 2\left[\left.\begin{matrix}(Cr^2)^{vi}\\ (SO^{2''})^3\end{matrix}\right\}O^6\right] + 2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + 8\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}\right)$$

Sulfate de chrome au maximum. — Sulfate de potassium. — Eau. — Oxygène.

6° On chauffe la baryte au rouge sombre dans un courant d'air sec, elle absorbe de l'oxygène et se transforme en bioxyde de barium.

$$2BaO + \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\} = 2BaO^2$$

Baryte. — Oxygène. — Bioxyde de barium.

On arrête ensuite le courant d'air et l'on porte la température au rouge vif. Le bioxyde de barium se détruit alors avec production d'oxygène et régénération de baryte.

$$2BaO^2 = 2BaO + \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}$$

Bioxyde de barium. — Baryte. — Oxygène.

Avec la même quantité de baryte on peut retirer de l'air une grande quantité d'oxygène. Cet oxyde ne peut cependant pas servir indéfiniment ; au bout d'un certain temps il cesse d'être apte à absorber l'oxygène de l'air à cause d'une espèce de vitrification qui se produit à sa surface.

7° On décompose l'eau par la pile ; il faut avoir soin d'aciduler le liquide avec un peu d'acide sulfurique, afin de le rendre meilleur conducteur de l'électricité. Les électrodes doivent être en platine ;

sinon ils s'oxyderaient et l'oxygène ne se dégagerait pas. On recueille l'oxygène au pôle positif.

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\Big\}$$

Eau. Hydrogène. Oxygène.

8° On peut obtenir de l'oxygène en décomposant l'eau oxygénée par certains corps qui exercent sur elle une action catalytique, la poudre d'argent, par exemple ; il se dégage de l'oxygène et il reste de l'eau.

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + \begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\Big\}$$

Eau oxygénée. Eau. Oxygène.

Lorsqu'on veut faire agir l'oxygène naissant sur d'autres substances, on choisit de préférence à tout autre les procédés de préparation par l'acide sulfurique mêlé au dichromate de potassium ou au bioxyde de manganèse. Lorsqu'on veut, au contraire, recueillir l'oxygène libre on préfère l'obtenir du chlorate de potassium.

L'oxygène est gazeux à toutes les températures et sous toutes les pressions que nous pouvons produire. Sa densité est de 1, 105; l'eau en dissout 0,046 de son volume. Il n'a ni odeur, ni saveur, ni couleur. L'oxygène est le seul corps qui entretienne la combustion des substances organiques; si l'on y plonge une allumette ou une bougie présentant encore quelques points en ignition, ces corps s'y rallument et y brûlent avec un vif éclat.

Le soufre et le phosphore brûlent également dans l'oxygène avec un éclat extraordinaire. Il en est de même du fer : une lame de ce métal roulée en spirale, à laquelle on attache un morceau d'amadou allumé, prend feu lorsqu'on la plonge dans l'oxygène pur. La chaleur dégagée est telle que l'oxyde de fer produit vient s'incruster dans le verre du flacon où l'on fait l'expérience, même après avoir traversé une couche d'eau de quelques centimètres.

Nous avons déjà vu que, l'oxygène se combine à l'hydrogène avec explosion, soit lorsqu'on met le feu au mélange des deux gaz, soit lorsqu'on met le mélange en contact avec l'éponge de platine

L'oxygène a aussi une grande affinité pour le carbone; parmi les métaux, le césium, le rubidium, le potassium, le sodium et le lithium, sont ceux auxquels il se combine avec le plus d'énergie.

L'oxygène est le seul gaz qui puisse entretenir la respiration; s'il

était pur cette fonction serait même trop active, et il en résulterait des inflammations de l'appareil respiratoire. Ce gaz entre dans la composition de l'air atmosphérique pour environ $\frac{1}{5}$.

États allotropiques. Dégagé au moyen de la pile et à une basse température, l'oxygène possède une activité bien plus grande que lorsqu'il a été obtenu par un autre procédé. Il peut alors se combiner directement à l'argent et au mercure, mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium, brûler à froid les substances organiques, etc.; de plus, il possède une odeur particulière bien connue de tous ceux qui ont vu tomber la foudre de près.

L'oxygène ainsi modifié porte le nom d'ozone.

M. Andrews avait cru jadis que l'ozone renferme huit atomes d'oxygène, mais de nouvelles expériences l'ont conduit à abandonner cette première opinion.

Lorsqu'on transforme de l'oxygène en ozone, on observe une contraction dans la masse; mais lorsqu'on absorbe ensuite l'ozone que le gaz contient, aucune contraction nouvelle ne se manifeste.

Deux hypothèses peuvent rendre compte de ce phénomène ; la première consiste à admettre que l'ozone est à un état de condensation assez grand pour que sa disparition au sein d'un grand excès d'oxygène ne donne pas une diminution de volume appréciable.

Dans la deuxième, on suppose qu'une molécule d'oxygène ordinaire $\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}$ est unie dans l'ozone à un atome d'oxygène actif $\ominus$ avec contraction d'un tiers. L'ozone répondrait alors à la formule $\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}\ominus$, et contiendrait un volume d'oxygène ordinaire égal au sien. Fait-on agir sur l'ozone un corps qui s'oxyde à ses dépens, il reste de l'oxygène ordinaire qui occupe exactement le volume qu'occupait l'ozone, il n'y a pas de contraction.

Cette hypothèse est la plus probable ; elle représente l'ozone par la formule $\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}\ominus$ qui en fait de l'eau oxygenee dont H^2 sont remplacés par Θ.

A 300°, l'ozone se convertit en oxygène ordinaire. Pour reconnaître la présence de l'ozone on fait usage d'un papier trempé dans une solution d'iodure de potassium contenant de l'empois d'amidon, l'iode mis en liberté se trouvant en contact avec l'amidon, le papier se colore en bleu.

Comme d'autres corps donnent la même réaction, on préfère aujourd'hui se servir d'un papier rouge de tournesol trempé dans une solution d'iodure de potassium. L'ozone décompose ce sel et il se forme de l'oxyde de potassium; celui-ci, au contact de l'humidité, bleuit le tournesol. On a toujours soin de placer à côté du papier ozonoscopique un autre papier de tournesol rougi, on s'assure ainsi que la coloration bleue est due réellement à l'ozone et non à la présence accidentelle d'une petite quantité d'ammoniaque.

L'ozone existe dans les bois, dans les champs, partout où il y a une végétation active. Dans les grandes cités, au contraire, dans les maisons, partout où beaucoup d'hommes ou d'animaux sont réunis, l'ozone disparaît ou tout au moins diminue.

On constate encore que l'ozone disparaît pendant les grandes épidémies. Ces épidémies tiennent-elles à la disparition de l'ozone qui, n'étant plus là pour brûler les miasmes, a permis à ceux-ci de s'accumuler? ne tiennent-elles pas plutôt à une production d'une quantité de miasmes telle que l'ozone tout entier employé à les détruire n'y suffit pas? En d'autres termes les épidémies sont-elles la cause ou le résultat de la disparition de l'ozone? C'est là un fait jusqu'ici impossible à résoudre.

M. Schœnbein, à qui l'on doit la découverte de l'ozone, admet pour l'oxygène un autre état allotropique qu'il nomme antozone. L'ozone serait de l'oxygène électrisé négativement qui se formulerait $\ominus$, et l'antozone de l'oxygène électrisé positivement $\oplus$. Ces deux oxygènes auraient la propriété de se détruire réciproquement et de repasser à l'état d'oxygène ordinaire par suite de la neutralisation réciproque de leurs électricités; l'un et l'autre se nommeraient d'une manière générale oxygène actif, afin de rappeler leur énergie chimique. En fait, M. Schœnbein a constaté que lorsqu'on fait agir à froid le bioxyde de barium sur un mélange d'acide sulfurique et de permanganate de potassium, on obtient un oxygène actif un peu différent de l'ozone; de plus il paraît que ce gaz mélangé à l'ozone ramène ce dernier corps à l'état d'oxygène ordinaire en revenant lui-même à cet état. Cela tendrait à faire considérer cet état allotropique de l'oxygène comme étant l'antozone. Dans l'hypothèse que nous avons admise sur la constitution de l'ozone, la formule de l'antozone serait $\left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}\oplus$. Tout récemment, M. Baudrimont a annoncé de nouvelles expériences qui justifieraient l'hypothèse de

M. Schœnbein. Mais M. Baudrimont n'ayant pas fait connaître ces expériences, on ne peut se prononcer sur leur valeur.

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

Eau $H^2O = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$. L'eau a été considérée comme un corps simple jusqu'à la fin du siècle dernier. Cavendish, le premier, observa que cette substance se forme par la combustion de l'hydrogène et déduisit hypothétiquement de cette expérience la composition de l'eau. Lavoisier vérifia bientôt cette conjecture. Il fit passer de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge et contenant de la tournure de fer; il constata que, dans ce cas, une décomposition a lieu, et que de l'oxygène reste fixé sur le fer dont le poids augmente, tandis que l'hydrogène se dégage. Ce n'est que plus tard que la composition quantitative de l'eau a été déterminée exactement.

Cette détermination peut se faire soit par voie analytique, soit par voie synthétique.

Par voie analytique. On place de l'eau dans un vase de verre A

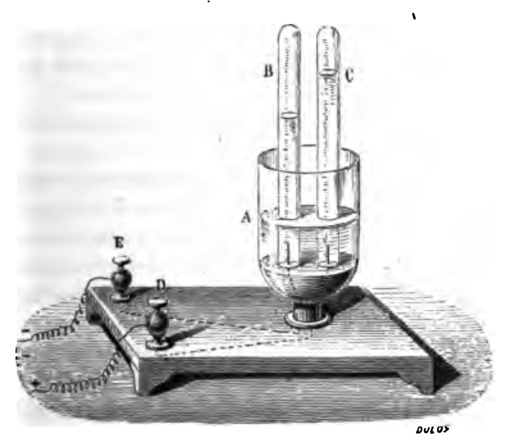


Fig. 21.

(*fig.* 21) dont le fond est percé de deux trous. Dans ces deux trous sont mastiqués deux fils de platine; au-dessus de la portion de cha-

cun de ces fils qui se trouve dans le verre, on renverse une éprouvette à gaz graduée et pleine d'eau B et C. On met ensuite les extrémités des fils D et E en communication avec les pôles opposés d'une pile. On voit aussitôt des bulles de gaz prendre naissance à la surface des fils et se rendre dans les éprouvettes. Si après un certain temps on mesure les volumes de gaz produits, on constate que le gaz développé au pôle positif occupe un volume moitié moindre que celui qui s'est développé au pôle négatif; on constate, de plus, que le premier de ces gaz est de l'oxygène pur, et le second de l'hydrogène pur. Pour faciliter cette expérience on acidule toujours avec un peu d'acide sulfurique l'eau du voltamètre (c'est le nom de l'appareil que nous venons de décrire) afin de la rendre plus conductrice.

L'eau est donc formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène. Comme en ajoutant :

A la double densité de l'hydrogène.	0,1384
la densité de l'oxygène.	1,105
on obtient le nombre.	1,2434

qui représente à très-peu près le double de la densité de vapeur de l'eau, 0,622; on en conclut que les deux volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène sont condensés en deux volumes.

Connaissant la densité de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau, on peut facilement transformer en poids par le calcul les nombres précédents.

Par voie synthétique. On peut opérer à l'aide de l'eudiomètre ou par le procédé de M. Dumas.

Procédé eudiométrique. On nomme eudiomètre une cloche de verre fort épais (*fig.* 22), percée à sa partie supérieure de deux trous, dans lesquels sont mastiquées deux tiges de fer, terminées chacune par une petite boule à ses deux extrémités. Les deux boules internes C et D se touchent presque. Quant aux boules extérieures, l'une est libre B, l'autre A est munie d'une chaîne métallique AF, qui est plus longue que l'eudiomètre. Enfin, à la partie inférieure de la cloche, se trouve une armature de fer, sur laquelle vient s'ajuster à volonté un obturateur mobile du même métal E, percé d'un pertuis très-étroit au centre.

S'agit-il de déterminer la composition de l'eau à l'aide de cet instrument, on y introduit un volume mesuré d'hydrogène, soit 1[cc] et un volume également mesuré d'oxygène que nous supposerons aussi

égal à 4^{cc}. Cela fait, l'eudiomètre étant obturé à sa partie inférieure par la pièce métallique dont nous avons parlé et étant placé dans une cuve à mercure, on fait plonger la chaîne AF dans le mercure et l'on approche de la boule B un électrophore chargé. Une étincelle part entre cette boule et l'électrophore, et une autre entre les deux boules intérieures C et D. Cette dernière étincelle détermine la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

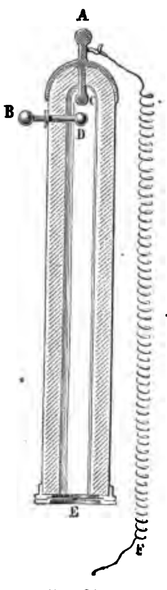


Fig. 22.

Après l'explosion, on transvase le gaz restant dans une éprouvette graduée où on le mesure. Dans les conditions que nous avons supposées, il resterait 2^{cc} d'oxygène pur; l'oxygène disparu occupait donc 2^{cc}, et l'hydrogène 4^{cc}. Par conséquent l'eau formée se compose de deux volumes d'oxygène et de quatre volumes d'hydrogène, ou, en réduisant le rapport à sa plus simple expression, de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

Procédé de M. Dumas. M. Dumas a imaginé un procédé dans lequel l'emploi de la balance est substitué aux mesures volumétriques. Son appareil se compose de trois parties : la première est destinée à produire et à purifier l'hydrogène; la seconde à exécuter la synthèse de l'eau, et la troisième à recueillir l'eau qui se forme dans la seconde.

L'hydrogène se produit comme à l'ordinaire dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 23) A au moyen de l'acide sulfurique et du zinc du commerce. On lui fait traverser : 1° deux tubes en U, *bb*, contenant du sulfate d'argent; ce sel est destiné à absorber les composés phosphorés et arséniés que contient l'hydrogène et qui sont dus aux impuretés du zinc; 2° un tube *c* contenant de l'acétate de plomb; ce corps absorbe les dernières traces d'hydrogène sulfuré provenant de la même source; 3° deux tubes *dd* pleins de potasse; cette base absorbe une huile qui provient encore de l'impureté du zinc, ainsi que des traces d'acide acétique en vapeurs résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétate de plomb du tube C; 4° deux tubes en U, *ee*, pleins d'anhydride phosphorique pour dessécher les gaz; 5° un petit tube plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique que l'on pèse

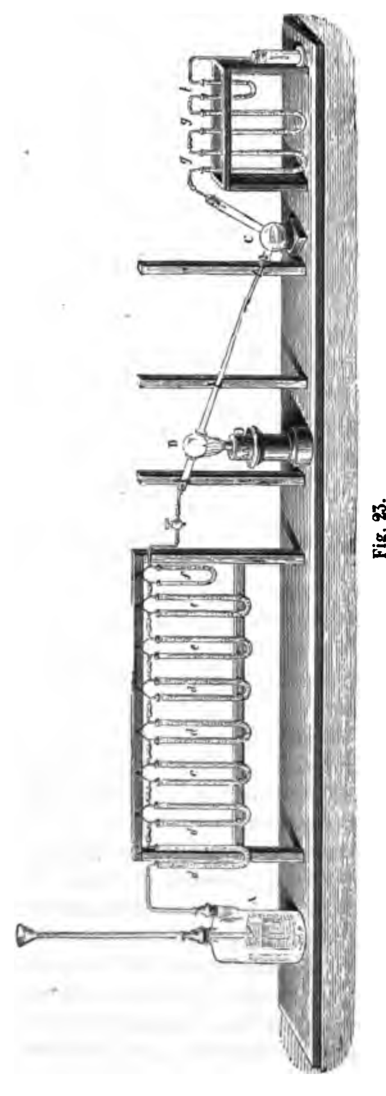


Fig. 25.

avant et après l'opération; ce tube doit conserver un poids invariable, indiquer de la sorte que rien ne s'est fixé dans son intérieur, et que, par conséquent, le gaz était sec. Il porte le nom de tube témoin.

L'hydrogène pur passe ensuite dans la deuxième partie de l'appareil, constituée par un ballon en verre à deux tubulures B, dans lequel on a placé de l'oxyde de cuivre bien sec.

En sortant de ce ballon, le gaz se rend dans la troisième partie de l'appareil. Cette troisième partie se compose : α d'un ballon à deux tubulures C, β de deux tubes en U pleins de pierre-ponce humectée d'acide sulfurique *gg*, γ d'un petit tube témoin analogue aux deux précédents.

Lorsqu'on veut faire usage de cet appareil on pèse le ballon B après y avoir introduit l'oxyde de cuivre, soit *P* son poids, on pèse également le ballon C et les deux tubes à ponce sulfurique *gg*, soit *p'* la somme de leurs poids; puis on monte l'appareil et l'on y fait passer de l'hydrogène jusqu'à ce que l'air en ait été complétement expulsé, après quoi on chauffe le ballon qui renferme l'oxyde de

cuivre en continuant le courant gazeux. Sous les influences simultanées de la chaleur et de l'hydrogène, l'oxyde de cuivre perd son oxygène, et de l'eau se forme. Cette eau en vapeur se rend dans le ballon C où elle se condense en partie, puis dans les tubes *gg* qui retiennent tout ce qui ne s'est pas condensé.

Lorsque l'opération a suffisamment duré on arrête le courant d'hydrogène et on le remplace par un courant d'air, après avoir toutefois laissé refroidir le ballon B; l'air remplit ainsi de nouveau l'appareil, condition nécessaire si l'on veut éviter dans les pesées une erreur résultant de la différence de densité de l'hydrogène et de l'air.

Les diverses parties de l'appareil étant démontées, on pèse, d'une part le ballon B, et de l'autre le ballon C et les tubes *gg*.

Le ballon B a un poids p plus petit que son poids P d'avant l'expérience, à cause de la perte d'oxygène que l'oxyde de cuivre a subie. P-p représente le poids de cet oxygène. L'ensemble du ballon C et des tubes *gg* a un poids P' plus grand que son poids p' d'avant l'expérience à cause de l'eau qui s'y est fixée. P'-p' représente le poids de l'eau formée.

Enfin, en retranchant du poids de l'eau P'-p' le poids de l'oxygène $P—p$ on a, par différence, le poids de l'hydrogène que cette eau contient.

En transformant en centièmes, au moyen d'une proportion, la composition trouvée, on reconnaît que 100 parties d'eau renferment : hydrogène, 11,11 ; oxygène 88,89.

L'eau est liquide à la température ordinaire, à 0° elle prend l'état solide, et à 100° elle se réduit en vapeur. Si l'eau est bien protégée contre toute agitation on peut la refroidir à — 12° sans qu'elle se congèle, mais la moindre secousse détermine alors la congélation immédiate de la masse, et la température remonte à 0°.

La glace est cristallisée, seulement ses cristaux sont si enchevêtrés qu'ils apparaissent sous la forme d'une masse transparente continue. C'est sur la neige surtout qu'on peut étudier leur forme qui est celle de prismes groupés en étoiles appartenant au quatrième système.

L'eau liquide présente un maximum de densité à 4°, c'est à cette température que l'on considère sa densité comme étant égale à 1. La densité de la glace est de 0,94, et la densité de la vapeur d'eau de 0,6234.

L'eau pure n'a ni goût ni odeur ni saveur, elle jouit de propriétés dissolvantes très-étendues ; cette propriété ne s'étend cependant pas aux substances grasses ni en général aux substances organiques très-hydrogénées et très-carbonées.

L'eau se combine directement aux anhydrides acides pour former des acides, et aux anhydrides basiques pour former des bases, lorsque les acides ou les bases qui peuvent prendre naissance ont une atomicité paire ; quand, au contraire, leur atomicité est impaire ils se produisent encore, mais par double décomposition et non par combinaison directe.

$$\underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}.$$

$$\underset{\text{Oxyde anhydre de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

L'eau des lacs, des rivières et des mers n'est pas pure. Pour la purifier le moyen le plus sûr est de la distiller. La distillation se fait dans des appareils qui portent le nom d'alambics ; ces appareils se composent de trois parties : l'une où l'eau se réduit en vapeurs (cucurbite), l'autre où la vapeur se condense (réfrigérant), et la troisième qui sert à faire communiquer les deux autres. Cette troisième partie peut avoir la forme d'un chapiteau ou être seulement constituée par un long tube recourbé.

Dans les pays froids on peut, à défaut d'alambics, utiliser la congélation. Lorsqu'on fait congeler en partie seulement une masse d'eau impure, les impuretés s'accumulent dans la portion de l'eau restée liquide, et la glace est à peu près pure.

Pour être bonne à l'alimentation l'eau doit être aérée et ne doit contenir que peu de sels dissous et pas de matières organiques en quantité appréciable ; l'eau qui contient une proportion un peu forte de sels calcaires rend la digestion difficile, et celle qui renferme des substances organiques a des propriétés septiques qui en rendent l'emploi dangereux.

Les eaux naturelles contiennent quelquefois assez de substances en dissolution pour qu'on puisse les utiliser en médecine : on les nomme alors eaux minérales.

Eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$. L'eau oxygénée s'obtient par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de barium.

$$\underset{\text{Bioxyde de barium.}}{Ba''\Theta^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau oxygénée.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Chlorure de barium.}}{\left.\begin{matrix}Ba''\\Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

L'eau oxygénée est très-instable, elle se décompose en eau et en oxygène sous l'influence de la chaleur ; en outre, elle donne lieu à trois ordres de réactions curieuses.

Certains corps la décomposent en oxygène et en eau par action catalytique sans prendre eux-mêmes part à la réaction ; tels sont l'argent métallique en poudre, le platine en poudre, etc.

D'autres corps décomposent encore l'eau oxygénée, mais s'oxydent à ses dépens. Tels sont l'oxyde de zinc, l'oxyde de strontium, etc.; enfin, une troisième classe de corps, en tête desquels il faut citer l'oxyde d'argent, ont la propriété de perdre leur oxygène sous l'influence de l'eau oxygénée, pendant que l'eau oxygénée se réduit également.

$$\underset{\text{Eau oxygénée.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}}$$

On peut expliquer cette dernière réaction en admettant que les atomes d'oxygène qui abandonnent l'argent et l'eau ont plus d'affinité l'un pour l'autre que pour les corps auxquels ils étaient unis, et que par suite ils se séparent de ces derniers et s'unissent entre eux pour former une molécule d'oxygène libre. M. Schœnbein admet même que ces atomes d'oxygène sont l'un et l'autre électrisés, mais en sens contraire. S'il en était ainsi, on concevrait une eau oxygénée électrisée inversement de celle que nous connaissons. De fait, M. Baudrimont a annoncé avoir obtenu un tel corps en partant du bioxyde de manganèse, et par des procédés qu'il n'a pas publiés.

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LE CHLORE.

Il existe plusieurs composés oxygénés du chlore. Ce sont : l'anhydride hypochloreux $Cl^2\Theta$, l'anhydride chloreux $Cl^2\Theta^3$, le per-

oxyde de chlore ClO^2, l'acide chlorique $ClHO^3$, et l'acide perchlorique $ClHO^4$.

En outre, il paraît exister un oxyde de chlore ClO qui n'est pas connu avec certitude.

Anhydride hypochloreux. Cl^2O. On prépare l'anhydride hypochloreux en faisant passer un courant de chlore bien sec sur de l'oxyde de mercure obtenu en précipitant un sel de mercure au maximum par la potasse, et placé dans un long tube de verre

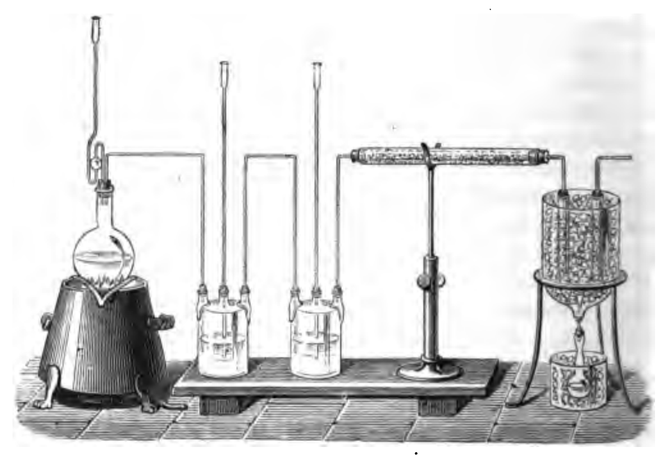


Fig. 24.

(*fig.* 24). L'anhydride hypochloreux qui se dégage pendant cette réaction est recueilli dans un ballon placé au milieu d'un mélange réfrigérant où il se liquéfie. Il faut avoir soin pendant l'opération de refroidir le tube qui renferme l'oxyde de mercure.

L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$\underset{\text{Protoxyde de mercure.}}{2Hg''O} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Oxychlorure de mercure.}}{Hg''^2OCl^2} + \underset{\text{Anhydride hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O}$$

L'anhydride hypochloreux constitue un liquide rouge vermeil qui bout à $+20°$; sa densité de vapeur est 2,997. Il a une odeur qui rappelle celle du chlore et de l'iode, l'eau en dissout 200 fois son volume. On doit admettre qu'il ne se fait en ce cas aucune double

décomposition entre l'eau et l'anhydride hypochloreux. S'il en était autrement, s'il se formait de l'acide hypochloreux $ClH\theta$, la proportion de gaz dissoute devrait être beaucoup plus forte. L'équation

$$\underset{\text{Anhydride hypochloreux.}}{Cl^2\theta} + \underset{\text{Eau.}}{H^2\theta} = \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2ClH\theta}$$

exigerait, en effet, qu'un kilogramme d'eau pût dissoudre 4,833 grammes de gaz hypochloreux, tandis que la quantité dissoute en poids est seulement de 779 grammes.

La solution d'anhydride hypochloreux jouit de propriétés oxydantes et décolorantes extrêmement énergiques. Gay-Lussac a même observé qu'un demi-litre de cet anhydride décolore autant d'indigo qu'un litre de chlore pur. Comme un demi-litre d'anhydride hypochloreux renferme $\frac{1}{2}$ litre de chlore et $\frac{1}{4}$ de litre d'oxygène, et comme d'ailleurs, il n'y a pas de raison pour que le chlore, devenu libre par la décomposition de l'anhydride hypochloreux, décolore plus que s'il n'avait pas été engagé dans cette combinaison, il faut conclure de ce fait qu'un quart de litre d'oxygène naissant décolore autant qu'un demi-litre de chlore, ou, en d'autres termes, que le pouvoir décolorant de l'oxygène naissant est double de celui du chlore.

L'anhydride hypochloreux se décompose facilement sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il se forme dans ce cas de l'eau et du chlore libre

$$\underset{\text{Anhydride hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\theta} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\theta} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Lorsqu'il est gazeux, il fait facilement explosion sous l'influence d'une faible élévation de température.

Quand on ne tient pas à avoir l'anhydride hypochloreux sec, on peut l'obtenir très-facilement en solution en versant de l'oxyde de mercure délayé dans l'eau, dans un grand flacon plein de chlore et en agitant fortement.

La solution d'anhydride hypochloreux se comporte souvent, au contact des substances organiques, comme si elle contenait de l'acide hypochloreux, bien qu'en réalité elle n'en contienne pas. Il est probable que dans ce cas la substance organique détermine la réaction de

l'anhydride hypochloreux et de l'eau. Ainsi, avec l'éthylène on a la réaction exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\Theta + G^2H^{4''} = G^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta H\end{matrix}\right.$$

Acide hypochloreux. — Éthylène. — Chlorhydrine du glycol.

Anhydride chloreux $Cl^2\Theta^3$. Pour préparer ce corps, on fait un mélange de trois parties d'anhydride arsénieux et de quatre parties de chlorate de potasse. On pulvérise le tout, on mêle la masse pulvérisée avec assez d'eau pour en faire une pâte liquide, et l'on y ajoute 12 parties d'acide azotique étendu de quatre parties d'eau. On remplit un petit ballon jusqu'au col avec ce mélange, on y adapte un tube de dégagement et on le chauffe au bain-marie après l'avoir enveloppé avec un linge pour éviter tout accident en cas d'explosion.

Il se dégage dans ces conditions un gaz jaune verdâtre très-décolorant d'une densité de 2,646, et qui résiste à la température de — 20° sans se liquéfier.

Le gaz chloreux se dissout dans l'eau en donnant un liquide d'un beau jaune.

Au contact des bases, il donne des chlorites :

$$Cl^2\Theta^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Anhydride chloreux. — Hydrate de potassium. — Eau. — Chlorite de potassium.

L'anhydride chloreux détonne sous l'influence d'une faible élévation de température ; il est décomposé aussi avec explosion par plusieurs métalloïdes tels que le soufre, le sélénium, le tellure, l'iode, le phosphore, l'arsenic, etc., qui s'oxydent à ses dépens.

Le mercure le décompose également, les autres métaux sont sans action sur lui.

Dans la préparation de ce corps l'acide azotique réagit d'abord sur le chlorate de potasse, et donne de l'acide chlorique et de l'azotate potassique. L'acide chlorique réagit ensuite sur l'anhydride arsénieux qu'il fait passer à l'état d'acide arsénique, tandis qu'il passe lui-même à l'état d'anhydride chloreux.

$$1^{\circ}\quad \left.\begin{matrix}Cl\Theta^2\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Cl\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlorate de potasse. — Acide azotique. — Azotate de potasse. — Acide chlorique.

$$2^{o} \quad 2\left(\left.\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}As'''\\As'''\end{matrix}\right\}O^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Acide chlorique. Anhydride arsénieux. Eau.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}AsO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3\right) + \left.\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right\}O$$

Acide arsénique. Anhydride chloreux.

Peroxyde de chlore (anciennement **acide hypochlorique**) ClO^2. On l'obtient en chauffant avec précaution au bain-marie, dans un petit tube (*fig.* 25), un mélange d'acide sulfurique et de chlo-

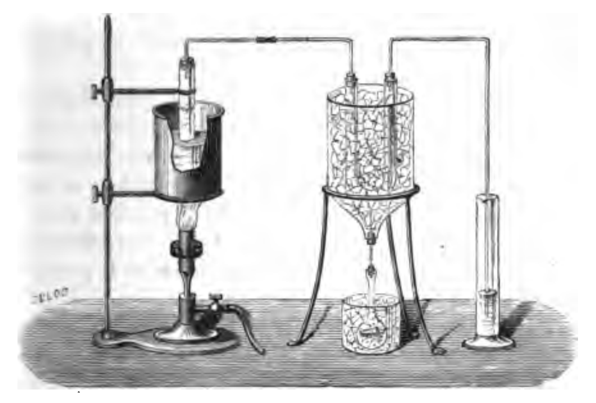


Fig. 25.

rate de potasse fondu, grossièrement concassé. A l'aide d'un tube de dégagement, on conduit dans un récipient fortement refroidi le gaz qui se forme. Il faut avoir soin que l'eau du bain-marie soit plus basse que le niveau du mélange dans le tube. Il est aussi très-prudent de refroidir pendant qu'on opère le mélange.

La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$3\left(\left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Chlorate de potasse. Acide sulfurique.

$$= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}ClO^3\\K\end{matrix}\right\}O + 2ClO^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Eau. Perchlorate de potasse. Peroxyde de chlore. Sulfate de potasse.

Le peroxyde de chlore est gazeux à la température ordinaire, il se liquéfie à — 20° en formant un liquide rouge ; c'est un corps fort explosible, sa densité à l'état gazeux est 2,315 ; il est soluble dans l'eau, le mercure le décompose avec facilité ; les bases le transforment en un mélange de chlorate et de chlorite.

$$2\mathrm{Cl}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Peroxyde de chlore.	Hydrate de potassium.	Chlorite potassique.	Chlorate potassique.	Eau.

Cette réaction établit une analogie entre le peroxyde de chlore et l'hypoazotide $\mathrm{Az}\Theta^2$ qui se convertit aussi en un mélange d'azotate et d'azotite sous l'influence des bases (voir azote); on pourrait par suite le nommer *hypochloride*.

Acide chlorique $\mathrm{ClH}\Theta^3$. Pour préparer cet acide dont l'anhydride n'est pas stable, on traite une solution concentrée de chlorate potassique par l'acide hydrofluosilicique. Une double décomposition a lieu, de l'acide chlorique devient libre, et le potassium se précipite à l'état d'hydrofluosilicate. Malheureusement ce précipité est à peine visible, ce qui oblige à mettre un excès d'acide hydrofluosilicique, parce qu'on ne peut distinguer le moment précis où la précipitation est complète.

La liqueur renferme donc un mélange d'acides chlorique et hydrofluosilicique, on la filtre et l'on y ajoute de l'hydrate de barium qui transforme les deux acides en sel barytique. L'hydrofluosilicate de barium ainsi formé étant insoluble se précipite, et le chlorate barytique reste en dissolution. On filtre et l'on décompose le chlorate de barium par l'acide sulfurique. Cet acide doit être versé goutte à goutte, et il faut s'arrêter dès qu'une dernière goutte ne produit plus de précipité. On filtre alors sur de l'amiante, et l'on concentre la liqueur à la température ordinaire, dans le vide de la machine pneumatique.

L'équation suivante rend compte de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de barium.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\Theta\\\mathrm{Cl}\Theta^2\Theta\end{matrix}\right\}\mathrm{Ba}'' + \mathrm{S}\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{H}\\\Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right. = \mathrm{S}\Theta^{2''}\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}\mathrm{Ba}''\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Chlorate de barium.	Acide sulfurique.	Sulfate barytique.	Acide chlorique.

L'acide chlorique est un liquide sirupeux, jaune à cause du chlore qu'il tient toujours en dissolution, et qui provient de sa décompo-

sition. A 40° il se décompose en acide perchlorique et en anhydride chloreux: à l'ébullition, la décomposition est plus complète; il se forme de l'acide perchlorique en même temps que du chlore et de l'oxygène se dégagent.

Premier mode de décomposition.

$$4\left(\left.\begin{matrix}Cl\Theta^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Cl\Theta\\ Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\Theta^3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acide chlorique. — Anhydride chloreux. — Acide perchlorique. — Eau.

Deuxième mode de décomposition.

$$8\left(\left.\begin{matrix}Cl\Theta^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}Cl\Theta^3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Acide chlorique. — Acide perchlorique. — Eau.

$$+ 3\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Oxygène. — Chlore.

L'acide chlorique mis en présence de la teinture de tournesol la rougit d'abord à la manière des acides, mais bientôt il la décolore en l'oxydant.

C'est un corps fort instable, il doit à cette instabilité d'être un oxydant énergique. L'instabilité de l'acide chlorique est telle que si l'on en chauffe une goutte sur un morceau de papier à une très-douce chaleur, le papier s'enflamme et brûle en déflagrant. L'alcool prend feu au contact de cet acide. L'acide sulfhydrique le réduit à l'état d'acide chlorhydrique en même temps que du soufre se dépose. En un mot, tous les corps avides d'oxygène en opèrent la décomposition.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Cl\Theta^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S\right)$$

Acide chlorique. — Acide sulfhydrique.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}S\\ S\end{matrix}\right\}\right) + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Acide chlorhydrique. — Soufre. — Eau.

Acide perchlorique $ClH\Theta^4$. Pour préparer ce corps, on distille une partie de chlorate de potasse avec quatre parties d'acide

sulfurique, jusqu'à ce que les gouttes qui distillent ne se solidifient plus dans le récipient, on obtient ainsi du sulfate de potasse et de l'acide perchlorique uni à de l'eau de cristallisation.

$$8\left(\left.\begin{matrix}\text{ClO}^2\\ \text{K}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}\text{SO}^{2''}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2\right)$$

Chlorate de potasse. — Acide sulfurique.

$$= 4\left(\left.\begin{matrix}\text{SO}^{2''}\\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}\text{ClO}^3\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right)$$

Sulfate de potasse. — Acide perchlorique. — Eau.

$$+ 3\left(\left.\begin{matrix}\text{O}\\ \text{O}\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right)$$

Oxygène. — Chlore.

Les cristaux d'acide perchlorique hydraté chauffés à 110° dans une cornue, donnent des vapeurs blanches exhalant une forte odeur de chlore, qui se condensent dans le récipient en un liquide mobile un peu jaunâtre. Ce liquide peut être obtenu incolore par une nouvelle rectification faite avec lenteur et ménagement.

Si l'on continuait la distillation jusqu'à ce que toute la matière eût passé, la température s'élèverait jusqu'à 200°, et il distillerait alors un liquide oléagineux qui, mêlé au liquide mobile, le transformerait de nouveau en cristaux.

Le liquide mobile volatil à 110°, est l'acide perchlorique normal ClHO^4. Comme il attire très-fortement l'humidité atmosphérique et qu'il fait facilement explosion, on doit le conserver dans des ampoules fermées à la lampe.

L'acide perchlorique normal a une densité de 1,782 à 15°,5. Sa vapeur est incolore et transparente ; mêlée à l'air, elle donne des umées blanches épaisses parce qu'elle se combine à la vapeur d'eau que l'air renferme.

Versé dans l'eau goutte à goutte l'acide perchlorique produit un sifflement, en même temps le liquide s'échauffe. Une goutte d'acide perchlorique versée sur du papier ou du bois, produit immédiatement une explosion avec dégagement de lumière. L'action du charbon de bois est plus violente encore, et donne lieu à une détonation comparable à celle du chlorure d'azote.

L'acide perchlorique normal fait explosion lorsqu'on le mêle avec de l'éther anhydre. Avec l'alcool, au contraire, le mélange se fait tranquillement, la masse s'échauffe et il distille de l'éther.

Versé sur la peau l'acide perchlorique y fait naître des ulcères douloureux qui ne guérissent qu'au bout de quelques mois.

Lorsqu'on chauffe l'acide perchlorique, il se décompose, et comme l'eau provenant de sa décomposition s'unit à la partie encore intacte de cet acide pour donner la matière cristallisée dont nous avons déjà parlé, le liquide devient opaque. En continuant à élever la température, on a eu une violente explosion. Le liquide restant est devenu immédiatement incolore, et s'est pris en cristaux par le refroidissement. L'acide perchlorique se décompose spontanément, même dans l'obscurité, et les tubes dans lesquels on le renferme font tous explosion au bout de huit ou quinze jours.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à l'acide perchlorique normal, le liquide s'échauffe, et si la quantité d'eau est convenable, la masse cristallise en se refroidissant. Les cristaux ainsi obtenus qui avaient été pris jusqu'ici pour de l'anhydride perchlorique ne sont autres que l'acide normal combiné à une molécule d'eau. Leur formule est $ClH\Theta^4 + aq$. Ces cristaux tombent en déliquescence à l'air. Ils fondent à 50°. Leur densité lorsqu'ils sont fondus est de 1,811.

Lorsqu'on chauffe plus fortement ces cristaux, ils dégagent de l'acide perchlorique normal, et il reste dans la cornue un hydrate plus riche en eau. Si l'on continue à distiller, lorsque l'acide normal a passé et que l'on change de récipient vers 203°, il passe un liquide oléagineux d'une composition constante, qui ressemble fort à l'acide sulfurique; cet acide renferme 71,6 pour cent d'acide $ClH\Theta^4$, et paraît répondre à la formule $(ClH\Theta^4)^5 + 11aq$. La formule plus simple $ClH\Theta^4 + 2aq$. exigerait, en effet, 73,63 °/° d'acide normal au lieu de 71,6. Le perchlorate potassique étant fort peu soluble dans l'eau, l'acide perchlorique fait naître un précipité dans les solutions des sels potassiques.

L'anhydride perchlorique est inconnu.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU BROME.

Les combinaisons oxygénées du brome actuellement connues sont l'acide ou l'anhydride hypobromeux $BrH\Theta$ ou $Br^2\Theta$, l'acide bromique $BrH\Theta^3$ et l'acide perbromique $BrH\Theta^4$.

Acide hypobromeux $\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Lorsqu'on verse du brome dans

une solution aqueuse d'azotate d'argent, il se forme un précipité de bromure d'argent, et la liqueur qui surnage ce précipité possède des propriétés décolorantes. Si on cherche à distiller cette liqueur sous la pression ordinaire de l'atmosphère elle se décompose en mettant du brome en liberté; mais si on la distille dans le vide, elle donne un liquide mobile qui décolore les substances organiques. On obtient encore le même composé en agitant du brome dans de l'eau avec de l'oxyde d'argent. Toutefois si l'oxyde d'argent était en excès, et que l'on agitât trop longtemps, il se dégagerait de l'oxygène, du bromure d'argent prendrait naissance, et la liqueur ne posséderait plus de propriétés décolorantes.

$$\underset{\text{Anhydride hypobromeux.}}{Br^2\Theta} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2\Theta} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}}$$

L'affinité de l'oxygène pour lui-même s'ajoute à celle de l'argent pour le brome, et ce sont ces deux forces réunies qui déterminent cette double décomposition.

Le corps dissous dans la liqueur décolorante dont nous venons d'indiquer la préparation est-il l'acide hypobromeux $BrH\Theta$ ou son anhydride $Br^2\Theta$. On n'en sait rien, n'ayant jamais pu le séparer du grand excès d'eau avec lequel il se trouve mêlé. Le fait qu'il est dissous tendrait à le faire considérer comme l'acide hypobromeux $BrH\Theta$. Mais si l'on songe que l'anhydride hypochloreux forme avec l'eau une simple dissolution et non un hydrate, on sera tenté d'admettre qu'il en est de même de l'anhydride hypobromeux.

Acide bromique $\left.\begin{matrix}Br\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Lorsqu'on fait agir le brome sur une solution concentrée de potasse, il se forme un mélange de bromure et de bromate potassiques. Le bromate qui est extrêmement peu soluble se précipite.

$$\underset{\text{Potasse caustique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Brome.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{5\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Bromate potassique.}}{\left.\begin{matrix}Br\Theta^2\\K\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}.$$

On prépare l'acide bromique à l'aide du bromate de potasse par le même procédé que l'acide chlorique au moyen du chlorate de potasse.

L'acide bromique présente des propriétés tout à fait semblables à celles de l'acide chlorique. Il est toutefois un peu plus stable que ce

dernier acide et peut être porté à la température de 30° sans se décomposer.

Acide perbromique $\left.\begin{matrix}BrO^3\\H\end{matrix}\right\}O$. Récemment M. Kaemmerer a obtenu cet acide en traitant l'acide perchlorique par le brome. Le chlore est simplement déplacé.

$$\underset{\text{Acide perchlorique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlore}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide perbromique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}BrO^3\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Évaporée au bain-marie, la dissolution de l'acide perbromique prend l'apparence d'une masse sirupeuse sur laquelle l'acide sulfhydrique, l'acide chlorhydrique et l'anhydride sulfureux sont sans action.

Comme l'acide perchlorique, l'acide perbromique précipite en blanc les sels potassiques. Toutefois le perbromate de potasse est un peu plus soluble que le perchlorate correspondant.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'IODE.

On connaît vaguement les hypo-iodites $\left.\begin{matrix}I\\M'\end{matrix}\right\}O$. Mais il existe un anhydride iodique I^2O^5 auquel correspond un acide IH^3O^4; et un acide périodique IH^5O^6.

Hypo-iodites $\left.\begin{matrix}I\\M'\end{matrix}\right\}O$. Ces sels n'ont été qu'entrevus, ils paraissent se former lorsqu'on dissout le chlorure d'iode ICl^3 dans un carbonate alcalin ou dans un alcali caustique, mais ils ne sont stables qu'en présence d'une molécule d'iode; enlève-t-on celle-ci, ils se décomposent aussitôt.

Anhydride iodique I^2O^5 et **acide iodique** $\left.\begin{matrix}IO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. En faisant bouillir une partie d'iode dans cinq parties d'acide azotique fumant, et laissant refroidir la liqueur lorsque l'iode a entièrement disparu, on obtient de l'acide iodique cristallisé en petits mammelons.

On peut encore faire passer du chlore à travers de l'eau tenant de

l'iode en suspension, évaporer lorsque l'iode est dissous et faire cristalliser.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{I}\\\mathrm{I}\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 5\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{I}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 10\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right)$$

Iode. — Eau. — Chlore. — 1er anhydride iodique. — Acide chlorhydrique.

Enfin, on peut précipiter une solution bouillante d'iodate de potasse par du chlorure de barium, et décomposer ensuite l'iodate barytique par l'acide sulfurique.

Quant à l'iodate potassique, on peut l'obtenir comme le bromate correspondant. Mais il est plus simple de le préparer en faisant bouillir un mélange de 75 grammes de chlorate de potasse, de 80 grammes d'iode et de 1 gramme d'acide azotique dans 400 grammes d'eau, jusqu'à ce que le chlore qui se dégage au début ait cessé de se dégager.

Dans cette réaction, l'acide azotique met d'abord en liberté un peu d'acide chlorique.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\Theta^2\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlorate de potasse. — Acide azotique. — Azotate de potasse. — Acide chlorique.

L'iode en réagissant sur cet acide en chasse le chlore et le transforme en acide iodique

$$2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}\mathrm{I}\\\mathrm{I}\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{I}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Acide chlorique. — Iode. — 1er anhydride iodique. — Chlore.

L acide iodique ou plutôt son premier anhydride réagit sur une nouvelle portion de chlorate potassique, et produit de l'iodate de potasse et de l'acide chlorique.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{I}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\Theta^2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{I}\Theta^2\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta$$

1er anhydride de l'acide iodique. — Chlorate de potasse — Acide chlorique. — Iodate de potasse.

L'iode transforme cette seconde quantité d'acide chlorique en acide iodique comme il avait fait pour la première, et cette série de doubles décompositions se continue jusqu'à ce que la totalité du chlorate de potasse ait été transformée en iodate.

Lorsqu'on a préparé l'acide iodique, si on le fait se déposer à froid d'une solution concentrée, on obtient des cristaux qui présentent la

composition du premier anhydride iodique $\left.\begin{matrix}I\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. — En dissolvant ces cristaux dans l'acide sulfurique étendu de quatre molécules d'eau, on obtient une liqueur qui abandonne un produit blanc répondant à la formule $\left.\begin{matrix}I\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Le premier anhydride iodique maintenu à 150° jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, se transforme en un anhydride $I^3H\Theta^8$ de l'acide triiodique inconnu $I^3H^5\Theta^{10}$.

Ce dernier anhydride peut être représenté par la formule rationnelle

$$\begin{array}{l} I\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\end{array}\right\}\end{array}\right. \\ I\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\Theta\end{array}\right\}\\ \Theta H\\ \left.\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\end{array}\right\}\end{array}\right. \\ I\left\{\begin{array}{l}\Theta\end{array}\right. \end{array}$$

et l'acide normal inconnu auquel il correspond par une formule semblable, mais dans laquelle un des deux Θ extrêmes serait remplacés par deux oxhydryles.

Chauffé à 170°, l'acide iodique se transforme en anhydride iodique $I^2\Theta^5$.

L'alcool anhydre ne dissout ni l'acide iodique ni ses divers anhydrides.

L'acide iodique se combine aux acides azotique, phosphorique, borique et sulfurique en donnant des composés cristallins.

L'acide iodique est soluble dans l'eau, rougit le tournesol et le décolore au bout de quelque temps; chauffé à une température inférieure au rouge, il se décompose en iode et oxygène sans donner d'acide periodique. C'est un corps oxydant ; traité par l'acide sulfhydrique ou l'anhydride sulfureux, il est décomposé et donne un dépôt d'iode.

$$\underset{\text{1er anhydride iodique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}I\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{5S\Theta^2} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{5\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)}$$

L'acide chlorhydrique décompose immédiatement l'acide iodique en dégageant du chlore.

$$\underset{\text{Anhydride iodique.}}{I^2\Theta^5} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{10\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix}} = \underset{\text{Iode.}}{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}} + \underset{\text{Chlore.}}{5\begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix}} + \underset{\text{Eau.}}{5\begin{pmatrix}H\\H\end{pmatrix}\Theta}$$

Acide periodique $IH^3\Theta^5$. L'acide periodique peut être préparé comme l'acide perbromique, c'est-à-dire en faisant agir l'iode sur l'acide perchlorique. On peut aussi l'obtenir par le procédé suivant.

On fait passer un courant de chlore à travers une dissolution d'iodate de soude renfermant un excès d'alcali, il se précipite ainsi un periodate sodique insoluble.

Ce précipité dissous dans l'acide azotique, donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc de periodate d'argent dont la formule est

$$I''' \begin{cases} \Theta Ag \\ \Theta \\ \Theta H \\ \Theta \\ \Theta Ag \end{cases} + 2aq.$$

Ce sel se dissout dans l'acide azotique bouillant et, par le refroidissement, la liqueur donne des cristaux qui ont pour formule $IAg\Theta^4$.

Ces cristaux traités par l'eau froide se transforment en periodate diargentique $IHAg^2\Theta^5$ insoluble, et en acide iodique libre qui se dissout.

$$\underset{\text{Periodate d'argent.}}{2IAg\Theta^4} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2\Theta} = \underset{\text{Periodate diargentique.}}{IAg^2H\Theta^5 + 2aq} + \underset{\text{Acide periodique.}}{IH^3\Theta^5}$$

Comme on le voit d'après les diverses réactions que nous venons d'exposer, l'acide periodique normal est triatomique et a pour formule $IH^3\Theta^5$. L'acide $IH\Theta^4$ ne serait que le premier anhydride de cet acide normal, il est inconnu à l'état de liberté, mais nous avons vu qu'on connaît des sels qui lui correspondent.

L'acide periodique $IH^3\Theta^5$ cristallise avec deux molécules d'eau. Il fond à 130°. Vers 200° il perd de l'eau et se transforme en même temps en oxygène et en acide iodique. L'acide sulfhydrique et l'anhydride sulfureux le détruisent facilement.

L'acide periodique donne avec les sels de soude un précipité de periodate disodique.

SOUFRE

Poids atomique = 32 Poids moléculaire = 64

Le soufre se retire de certains terrains volcaniques où il existe à l'état naissant. Il nous vient de Sicile. Il y en a des mines ailleurs, mais elles ne sont pas exploitées.

En Sicile on sépare le soufre de la terre, soit en le fondant, si le minerai est assez riche, soit en le distillant si le minerai est pauvre. En France on raffine le soufre par une seconde distillation. Cette distillation s'exécute dans une chaudière qui communique avec une grande chambre en maçonnerie. La chaudière est disposée de manière qu'on puisse y introduire de nouvelles quantités de soufre sans arrêter l'opération. Si l'on opère avec assez de rapidité pour distiller 1800 kilogrammes de soufre en vingt-quatre heures, les parois de la chambre s'échauffent assez pour que le soufre y conserve l'état liquide. En le retirant on le coule dans des moules de bois et on le livre au commerce sous la forme de bâtons. Si, au contraire, on conduit l'opération avec assez de lenteur pour que le poids de soufre distillé en vingt-quatre heures ne dépasse par 300 kilog., ce métalloïde se solidifie dans la chambre même, et comme l'air s'interpose entre ses molécules au moment de la solidification, il se sublime sous la forme d'une poussière fort ténue connue sous le nom de fleurs de soufre.

Le soufre est jaune, solide à la température ordinaire, fusible à 114°, et volatil à 440°. Il ne présente ni odeur ni saveur; sa densité est égale à 2,08, sa densité de vapeur est représentée par le nombre 6,666 à 500°, et par le nombre 2,222 à 1000°.

L'eau ne dissout pas le soufre; l'alcool et l'éther le dissolvent peu; son vrai dissolvant est le sulfure de carbone.

Par évaporation de sa solution dans le sulfure de carbone, on obtient le soufre cristallisé en octaèdres du quatrième système; c'est sous cette forme qu'on le trouve dans la nature. Par voie de fusion il cristallise en prismes du cinquième système.

A la température ordinaire les cristaux prismatiques tombent en poussière, et cette poussière apparaît au microscope comme formée de petits octaèdres. Aux environs de 114° le contraire a lieu; ce sont

les cristaux octaédriques qui deviennent prismatiques. Ces deux faits démontrent que les différences de formes cristallines qu'on remarque dans le soufre tiennent à la température où la cristallisation s'est opérée.

Nous avons dit que le soufre fond à 114°; il constitue alors un liquide jaune et très-fluide; à 140° sa couleur se fonce, à 160° il devient brun et visqueux, à 230° sa viscosité est telle qu'on peut retourner le vase qui le contient sans qu'il coule; au-dessus de 230° il reprend sa fluidité, mais conserve sa couleur brune jusqu'à 440°, où il entre en ébullition.

Si l'on refroidit brusquement du soufre chauffé à une température voisine de celle où il bout, ce métalloïde reste mou après complet refroidissement. Le soufre mou reprend, du reste, peu à peu sa consistance, et on peut la lui rendre d'une manière immédiate en le chauffant à 96° environ. M. Regnault, à qui l'on doit la connaissance de ce fait, a de plus constaté que le passage du soufre de l'état mou à l'état dur, s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur.

Le soufre est combustible, il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre en répandant l'odeur de l'anhydride sulfureux, odeur connue de tous.

Il se combine aussi très-facilement au chlore, et il a une affinité telle pour le phosphore qu'à moins d'opérer sous l'eau, on ne peut chauffer un mélange de ces deux corps sans avoir à redouter une explosion.

Presque tous les métaux, le carbone, et, en général, les corps avides d'oxygène ont de l'affinité pour le soufre. Il faut noter cependant que l'hydrogène ne se combine avec ce métalloïde qu'au rouge et avec difficulté.

Lorsqu'on chauffe le soufre à une haute température, et qu'on le refroidit brusquement, nous avons vu qu'il reste mou. Si on le trempe ainsi sept fois de suite, il acquiert une couleur brune qu'il conserve même à l'état solide. Traité par le sulfure de carbone, il laisse alors un résidu rougeâtre qui n'est autre que du soufre sous un état allotropique particulier. Ainsi modifié le soufre est insoluble dans tous les dissolvants. Il revient à l'état ordinaire lorsqu'on le chauffe à 100°, ou qu'on le met en contact avec l'acide sulfhydrique, ou les sulfures alcalins. Il acquiert, au contraire, une stabilité plus grande lorsqu'on fait agir sur lui le chlorure de soufre.

En décomposant le chlorure de soufre par l'eau on obtient le même

soufre insoluble, mais sous une modification plus stable. Lorsqu'on décompose les polysulfures par les acides on obtient, au contraire, du soufre cristallisable. M. Berthelot avait cru pouvoir induire de ces faits que le soufre entre à l'état amorphe dans les composés où il est électropositif, et à l'état cristallisable dans les composés où il est électronégatif. Mais M. Cloez a fait voir que d'un même composé, le chlorure de soufre, on peut retirer, au moyen de l'eau, soit du soufre soluble, soit du soufre insoluble, selon la rapidité de la réaction. Cette expérience, et quelques autres également fort importantes que l'on doit à cet habile chimiste, ont ruiné l'opinion précédente.

M. Berthelot pense que lorsque le soufre fondu est chauffé à 440°, il est modifié en totalité, et que si, par la trempe, on n'obtient jamais tout le soufre à l'état insoluble, cela tient à une modification inverse qui se produit pendant le refroidissement. De fait il a remarqué : 1° que plus le refroidissement est brusque, plus la proportion de soufre insoluble qu'on obtient est considérable ; 2° qu'en mêlant à l'eau certains corps comme l'acide azotique, qui ont la propriété de rendre stable le soufre insoluble, on n'obtient presque plus de soufre cristallisable.

Le soufre chauffé à 440° étant d'après cela, dans sa modification insoluble, il est probable qu'à 500°, c'est-à-dire à une température voisine de 440°, il existe au même état; comme à 500° la densité de vapeur du soufre est 6,666, ce qui donne 192 pour poids moléculaire de ce corps et $\left.\begin{matrix}S^3\\S^3\end{matrix}\right\}$ pour sa formule, on peut admettre qu'il existe deux variétés de soufre : le soufre cristallisable, dont le poids moléculaire est 64, et qui répond à la formule $\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$, et le soufre insoluble, dont le poids moléculaire est 192, et qui répond à la formule $\left.\begin{matrix}S^3\\S^3\end{matrix}\right\}$.

Le soufre est employé en médecine, soit à l'état métalloïdique, soit à l'état de combinaison. Il est parasiticide, et c'est même là sa propriété la plus utilisée. On se sert aussi de quelques sulfures solubles pour exciter les fonctions de la peau.

Le soufre dont on fait usage en pharmacie est ordinairement la fleur de soufre, que l'on a soin de laver pour la débarrasser de l'anhydride sulfureux dont elle est toujours souillée.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide sulfhydrique $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ (HYDROGÈNE SULFURÉ). On prépare l'acide sulfhydrique en faisant agir à froid l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer, ou en traitant à chaud le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique.

$$1° \quad \underset{\text{Sulfure de fer.}}{FeS} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Sulfate de fer.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

$$2° \quad \underset{\text{Sulfure d'antimoine.}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Trichlorure d'antimoine.}}{2SbCl^3} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)}$$

L'acide sulfhydrique est gazeux à la température ordinaire. Une pression de 17 à 18 atmosphères suffit pour le liquéfier. Sa densité, à l'état de gaz, est 1,1912, et à l'état liquide de 0,9 ; l'eau en dissout environ trois fois son volume.

L'acide sulfhydrique est un acide faible qui colore à peine en rouge vineux la teinture de tournesol.

Il brûle à l'air avec une flamme peu éclairante et donne naissance à de l'eau et à de l'anhydride sulfureux.

$$\underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2SO^2}$$

Exposée à l'air, la solution aqueuse de l'hydrogène sulfuré se décompose. Le soufre est déplacé par l'oxygène, et se dépose en flocons blancs.

$$\underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Soufre.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}}$$

Au contact des corps poreux, cette même solution absorbe de l'oxygène et donne de l'acide sulfurique.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide sulfhydrique. Oxygène. Acide sulfurique.

On a observé que les étoffes trempées dans les solutions d'acide sulfhydrique finissent par tomber en lambeaux. C'est à l'action corrosive de l'acide sulfurique qui prend naissance que l'on doit attribuer cet effet.

L'hydrogène sulfuré est décomposé par le chlore, le brome et l'iode avec dépôt de soufre et formation d'un composé hydrogéné du métalloïde employé.

L'acide sulfhydrique précipite en noir les sels de plomb solubles; il se produit du sulfure de ce métal et un acide correspondant au sel employé.

$$Pb''R'' + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = Pb''S + R''H^2.$$

Sel de plomb. Acide sulfhydrique. Sulfure de plomb. Acide correspondant au sel de plomb.

L'acide sulfhydrique a une odeur d'œuf pourri très-désagréable. Il est fort vénéneux lorsqu'on le respire, mais on peut boire sans danger de grandes quantités de sa solution dans l'eau. On ne l'emploie guère en médecine, à moins que ce ne soit comme élément de certaines eaux minérales.

On analyse l'hydrogène sulfuré par un moyen analogue à celui qu'on emploie pour analyser l'acide chlorhydrique. Toutefois, au lieu de sodium, on place un morceau d'étain dans la cloche courbe. Le sodium, en effet, ne se substituerait qu'à la moitié de l'hydrogène de cet acide.

On reconnaît ainsi que l'hydrogène sulfuré renferme un volume d'hydrogène égal au sien.

Or, si de la densité de l'acide sulfhydrique. . . .	1,1912
on retranche la densité de l'hydrogène.	0,0692
il reste.	1,1220

qui est sensiblement égal à la demi-densité de la vapeur de soufre

à 1000°. Deux volumes d'acide sulfhydrique renferment, par conséquent, un volume de vapeur de soufre, et deux volumes d'hydrogène condensés en deux volmues.

De cette composition en volumes on peut passer à la composition en poids ; on a, en effet :

$$1° \ 1,1912 : 0,0692 :: 100 : x, \text{ d'où } x = \frac{6,92}{1,1912} = 5,809$$

$$2° \ 1,1912 : 1,122 :: 100 : x, \text{ d'où } x = \frac{112,2}{1,1912} = 94,191$$

100 parties d'acide sulfhydrique contiennent donc :

Soufre.	94,191
Hydrogène..	5,809
	100,000

Bisulfure d'hydrogène $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S^2$. Le bisulfure d'hydrogène s'obtient en versant goutte à goutte une solution de bisulfure de calcium dans de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Bisulfure de calcium.}}{Ca''S^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{\left.\begin{matrix} Ca'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bisulfure d'hydrogène.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S^2}.$$

Si l'on renversait l'opération, c'est-à-dire si l'on faisait tomber l'acide chlorhydrique dans la solution du bisulfure de calcium, le bisulfure d'hydrogène se trouvant, au moment de sa formation, en contact avec un excès de sulfure de calcium, se décomposerait, et l'on n'obtiendrait que de l'acide sulfhydrique et du soufre. Le bisulfure d'hydrogène a des propriétés analogues à celles de l'eau oxygénée.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Les composés oxygénés du soufre sont les suivants :

L'anhydride sulfureux SO^2 ;
L'anhydride sulfurique SO^3 et l'acide sulfurique SH^2O^4 ;

Les hyposulfites $S^2M'^2O^3$ correspondant à l'anhydride hyposulfureux S^2O^2 et à l'acide hyposulfureux inconnus;

L'acide dithionique $S^2H^2O^6$;
L'acide trithionique $S^3H^2O^6$;
L'acide tétrathionique $S^4H^2O^6$;
L'acide pentathionique $S^5H^2O^6$;

Les anhydrides qui correspondent à ces quatre derniers acides n'ont pas été préparés jusqu'à ce jour.

Anhydride sulfureux SO^2. On prépare ce corps, soit en brûlant du soufre dans l'oxygène, soit en chauffant ce métalloïde avec un composé oxygéné peu stable comme le bioxyde de manganèse, soit en désoxydant l'acide sulfurique au moyen du mercure ou du cuivre, à chaud.

$$2\left(\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + Cu'' = \begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Cu''\end{matrix}\Big\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + SO^2$$

Acide sulfurique. — Cuivre. — Sulfate de cuivre. — Eau. — Anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfureux est gazeux; il se liquéfie à — 10°; son ébullition fait descendre le thermomètre jusqu'à — 60°.

A l'état gazeux ce composé a pour densité 2,247; l'eau en dissout 50 fois son volume; cette solution, abandonnée à l'air, finit par contenir de l'acide sulfurique.

La solution d'anhydride sulfureux convenablement refroidie dépose des combinaisons cristallines. Trois ont été décrites; elles ont pour formule : $SO^2 + 14H^2O$; $SO^2 + 9H^2O$; $SO^2 + H^2O$. Cette dernière pourrait être considérée comme l'acide sulfureux normal et être écrite $\begin{matrix}SO''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2$. Il est cependant plus probable que l'eau y fonctionne comme eau de cristallisation.

L'anhydride sulfureux est incolore, son odeur est piquante; respiré, il excite la toux, mais ne présente aucun danger, à moins qu'il ne soit très-abondant.

Il ne brûle pas et n'entretient pas la combustion, mais il se combine directement à l'oxygène en présence de la mousse de platine, en donnant naissance à de l'anhydride sulfurique.

$$2SO^2 + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2SO^3$$

Anhydride sulfureux. — Oxygène. — Anhydride sulfurique.

L'anhydride sulfureux et l'acide sulfhydrique se décomposent réciproquement avec formation d'eau et d'acide pentathionique et dépôt de soufre.

$$4SO^2 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} S\right)$$

Anhydride. sulfureux. — Acide sulfhydrique.

$$= 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right) + \left(\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}\right) + \left(\begin{matrix}S^5O^{4''}\\H^2\end{matrix}\Big\} O^2\right)$$

Eau. — Soufre. — Acide pentathionique.

L'anhydride sulfureux est un puissant réducteur, il enlève l'oxygène aux substances qui sont faiblement unies à ce corps. En présence de l'eau il peut aussi priver les composés chlorés, bromés ou iodés, du chlore, du brome et de l'iode qu'ils renferment. L'eau intervient dans ce cas; son oxygène oxyde l'anhydride sulfureux, tandis que son hydrogène s'unit au chlore, au brome ou à l'iode pour former un hydracide.

L'anhydride sulfureux décolore les substances végétales, mais il ne les altère pas profondément. Il suffit de traiter par une base les corps ainsi décolorés pour faire reparaître sinon leur couleur primitive, du moins la nuance que celle-ci aurait prise au contact de la base employée. Cette propriété décolorante est utilisée dans les arts pour le blanchiment des chapeaux de paille.

A la lumière directe du soleil, l'anhydride sulfureux se combine à son volume de chlore, et le volume du mélange gazeux diminue de moitié. Le composé qui prend naissance a pour formule SO^2Cl^2. On l'appelait autrefois acide chlorosulfurique. Aujourd'hui on le nomme chlorure de sulfuryle. Ce dernier nom rappelle la propriété que possède ce chlorure de se changer, en présence de l'eau, en acides chlorhydrique et sulfurique.

$$SO^2Cl^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right) = \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\} O^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

Chlorure de sulfuryle. — Eau. — Acide sulfurique. — Acide chlorhydrique.

L'iode, en agissant sur l'anhydride sulfureux, engendre un composé semblable SO^2I^2 qui jouit de propriétés analogues.

Pour déterminer la composition de l'anhydride sulfureux, on fait brûler un excès de soufre dans un volume connu d'oxygène jusqu'à ce que, tout ce dernier gaz étant consommé, la combustion s'arrête.

On observe alors que l'anhydride sulfureux qui s'est formé occupe le même volume que l'oxygène qui a servi à la combustion.

Or, si de la densité de l'anhydride sulfureux. . . .	2,247
on retranche la densité de l'oxygène.	1,105
il reste.	1,142

nombre qui représente sensiblement la demi-densité de la vapeur de soufre à 1000°.

Deux volumes d'anhydride sulfureux contiennent donc deux volumes d'oxygène et un volume de vapeur de soufre combinés avec une contraction de $\frac{1}{3}$. A l'aide de cette composition en volume on peut facilement calculer la composition en poids.

L'anhydride sulfureux n'a pas reçu d'applications sérieuses en médecine.

Acide sulfurique $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Dans les arts on prépare cet acide en faisant réagir en même temps, dans de grandes chambres de plomb, l'acide azotique, l'eau et l'air sur l'anhydride sulfureux. Ce dernier corps est obtenu par la combustion directe du soufre.

L'anhydride sulfureux et l'acide azotique se transforment réciproquement en hypoazotide et acide sulfurique. L'eau dédouble ensuite l'hypoazotide en acide azotique et en bioxyde d'azote, et le bioxyde d'azote absorbe l'oxygène de l'air pour régénérer de l'hypoazotide. En fin de compte, tout l'acide azotique décomposé se trouve reconstitué; le cycle des réactions précédentes recommence alors, et les choses pourraient se continuer indéfiniment ainsi, sans les pertes inévitables qu'entraîne toute préparation en grand. Les équations suivantes expriment ces réactions.

1° $$SO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2AzO^2$$

Anhydride sulfureux. — Acide azotique. — Acide sulfurique. — Hypoazotide.

2° $$3AzO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + AzO$$

Hypoazotide. — Eau. — Acide azotique. — Bioxyde d'azote.

3° $$2AzO + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2AzO^2$$

Bioxyde d'azote. — Oxygène. — Hypoazotide.

Comme un excès d'eau est nécessaire à la bonne réussite de l'opération, l'acide sulfurique qui sort des chambres de plomb est toujours fort étendu. On le concentre dans des cornues de plomb jusqu'à ce qu'il marque 59° au pèse-acide de Baumé, et l'on achève ensuite la concentration dans des vases de verre ou de platine.

En petit on peut obtenir encore l'acide sulfurique en faisant bouillir du soufre avec de l'acide azotique.

$$\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} + 4\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + 4AzO$$

Soufre. Acide azotique. Acide sulfurique. Bioxyde d'azote.

L'acide sulfurique constitue un liquide oléagineux d'une densité de 1,848 à 15°; il bout à 325° et se solidifie à — 35°.

Il n'a ni couleur ni odeur, mais son goût est fortement acide. Lorsqu'on le touche il désorganise la peau, ce qui le fait paraître savonneux.

L'acide sulfurique se combine directement à l'eau avec un grand dégagement de chaleur et une contraction de volume. Selon les proportions d'eau il peut se former les deux hydrates

$$\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + Aq \text{ et } \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2Aq.$$

L'hydrogène de l'eau combinée n'est jamais remplaçable par les métaux, ce qui indique que cette eau joue là un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation. Le premier de ces hydrates est cristallisable; quant au second, on reconnait qu'il a une composition définie à ce caractère qu'on obtient le maximum de contraction lorsqu'on mêle l'acide sulfurique à l'eau dans la proportion d'une molécule d'acide pour deux molécules d'eau.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau est telle qu'il carbonise les substances organiques, en déterminant la formation de ce corps aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène que ces substances contiennent. L'acide sulfurique est un acide puissant, il décompose les sels dérivés de la plupart des autres acides en mettant en liberté ces derniers; les acides phosphorique, borique et silicique ont seuls la propriété de décomposer à chaud les sulfates à cause de leur plus grande fixité. (Voir les lois de Berthollet.)

L'acide sulfurique peut former deux séries de sels : les uns neu-

tres, représentés par la formule générale $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\R'^{2}\end{matrix}\right\}O^2$, les autres acides répondant à la formule $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\R'\\H\end{matrix}\right\}O^2$... (*).

Pour analyser l'acide sulfurique on opère comme il suit :

1° On verse un excès d'acide sulfurique sur un poids connu d'oxyde de barium pur. Il se forme du sulfate de baryte et de l'eau.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + Ba''O = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide sulfurique.	Oxyde de barium. (baryte).	Sulfate de baryte.	Eau.

On évapore pour chasser l'eau et l'excès d'acide, et l'on pèse le sulfate de baryte. Soit P le poids de ce sel, et p le poids de barium contenu dans la baryte employée (la composition de la baryte est supposée connue), on connaîtra le poids de barium contenu dans 100 parties de sulfate de baryte à l'aide de la proportion.

$$P : p :: 100\ x.$$

2° On place dans un petit ballon un poids connu de soufre q avec un excès d'acide azotique, et l'on chauffe le tout en ayant soin de disposer un réfrigérant au-dessus du ballon afin que toutes les vapeurs qui s'y forment se condensent et y refluent continuellement. Quand tout le soufre a disparu, on arrête l'opération et l'on précipite le contenu du ballon par le chlorure de barium; tout l'acide sulfurique se transforme ainsi en sulfate de baryte insoluble, selon l'équation.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\Cl^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide sulfurique.	Chlorure de barium.	Sulfate de baryte.	Acide chlorhydrique.

On recueille ce sel sur un filtre, on le lave bien, on le dessèche et on le pèse. Soit P′ son poids, et soit p' le poids de barium qu'il renferme. P′-p' représente le poids du soufre et de l'oxygène réunis. En en retranchant le poids du soufre q, il reste celui de l'oxygène qui se trouve ainsi déterminé par différence. On reconnaît de cette manière que 100 parties de sulfate de baryte renferment :

(*) R′ est un radical monoatomique positif quelconque.

Barium	58,79
Soufre.	13,74
Oxygène.	27,47
	100,00

3° On précipite par du chlorure de barium un poids connu d'acide sulfurique concentré, et l'on pèse le sulfate de baryte produit. A l'aide de ce poids on calcule celui de l'oxygène et du soufre que le sel renferme. Or, comme tout ce soufre et tout cet oxygène se trouvaient dans l'acide sulfurique employé, il suffit de retrancher la somme de leur poids du poids de cet acide pour connaître la quantité d'hydrogène que contenait ce dernier.

Au moyen de trois proportions on transforme ensuite la composition trouvée en composition centésimale.

En médecine, on emploie à l'intérieur l'acide sulfurique très-dilué comme hémostatique, et à l'extérieur dans des pédiluves excitants. On utilise aussi cet acide comme caustique.

Acide sulfurique de Nordhausen $\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ S\Theta^{2\prime\prime} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta \\ \Theta H \end{matrix}\right.$ (NOUVELLE DÉNOMINATION ; ACIDE DISULFURIQUE). En calcinant en vase clos du sulfate de fer au minimum aussi sec qu'on peut l'obtenir dans une exploitation en grand, il se forme du sesquioxyde de fer, et il se dégage de l'anhydride sulfureux, et de l'anhydride sulfurique combiné avec la petite quantité d'eau que le sel contenait encore.

$$2\left(\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ Fe^{\prime\prime} \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big) = Fe^2\Theta^3 + S\Theta^2 + S\Theta^3$$

Sulfate de fer au minimum. — Sesquioxyde de fer. — Anhydride sulfureux. — Anhydride sulfurique.

L'anhydride sulfurique, reçu dans des bombonnes pleines d'acide sulfurique ordinaire, se combine avec cet acide en donnant naissance à l'acide disulfurique.

$$S\Theta^3 + S\Theta^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}\right. = \begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ S\Theta^{2\prime\prime} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta \\ \Theta H \end{matrix}\right.$$

Anhydride sulfurique. — Acide sulfurique. — Acide disulfurique.

L'acide disulfurique est plus énergique que l'acide sulfurique ordinaire ; il fume à l'air, et lorsqu'on le chauffe à 30° environ, il se dédouble en anhydride sulfurique qui se dégage et en acide sulfu-

rique qui reste dans l'appareil. L'équation précédente renversée exprime cette réaction.

Lorsqu'on chauffe les sulfates acides ils perdent de l'eau et se transforment en disulfates neutres (sels neutres de l'acide disulfurique).

$$2\left(SO^2 \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases}\right) = \begin{matrix} SO^{2''} \\ \\ SO^{2''} \end{matrix}\begin{cases} ONa \\ O \\ ONa \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O$$

Sulfate acide de soude. — Disulfate neutre de soude. — Eau.

Ces sels se dédoublent à une température élevée en sulfates neutres et en anhydride sulfurique :

$$\begin{matrix} SO^{2''} \\ \\ SO^{2''} \end{matrix}\begin{cases} ONa \\ O \\ ONa \end{cases} = SO^2 \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} + SO^3$$

Disulfate neutre de soude. — Sulfate neutre de soude. — Anhydride sulfurique.

L'acide disulfurique dissout plus facilement l'indigo que l'acide sulfurique. En présence d'un excès de base, l'acide sulfurique de Nordhausen donne des sulfates neutres.

On détermine la composition de cet acide en le transformant en sulfate de baryte, exactement comme pour l'acide sulfurique ordinaire.

Anhydride sulfurique SO^3. On obtient ce corps soit en chauffant légèrement l'acide disulfurique, soit en calcinant un disulfate, soit en faisant passer un mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène sur de l'éponge de platine légèrement chauffée.

C'est un corps cristallisé en aiguilles soyeuses fusibles à 25°, volatil à 35°, et extrêmement avide d'eau. La baryte brûle dans sa vapeur en produisant du sulfate de baryte.

$$SO^3 + Ba''O = Ba''O,SO^3$$

Anhydride sulfurique. — Baryte. — Sulfate de baryte.

Pour déterminer la composition de ce corps on le combine à l'eau et l'on précipite l'acide produit par du chlorure de barium. Du poids de sulfate de baryte obtenu on déduit par le calcul celui du soufre que ce sel renferme, et il suffit alors de défalquer ce poids du poids de l'anhydride sulfurique employé pour connaître la quantité d'oxygène que ce composé contient.

Série thionique. Cette série renferme trois acides dont les

anhydrides sont inconnus, ce sont : l'acide dithionique ou hyposulfurique $S^2H^2O^6$, dont l'anhydride serait S^2O^5.

L'acide trithionique ou hyposulfurique monosulfuré $S^3H^2O^6$, dont l'anhydride serait S^3O^5.

L'acide tétrathionique ou hyposulfurique bisulfuré $S^4H^2O^6$, dont l'anhydride serait S^4O^5.

L'acide pentathionique ou hyposulfurique trisulfuré $S^5H^2O^6$, dont l'anhydride serait S^5O^5.

Ces quatre acides renferment, tous, comme on le voit, la même quantité d'oxygène et diffèrent seulement par la quantité de soufre, dont chaque terme de cette série renferme un atome de plus que celui qui le précède, et un atome de moins que celui qui le suit.

Acide dithionique S^2H^2O. Lorsqu'on fait arriver un courant d'anhydride sulfureux dans de l'eau, tenant en suspension du bioxyde de manganèse finement pulvérisé, il se forme un mélange de sulfate et de dithionate de manganèse.

$$\underset{\substack{\text{Anhydride}\\ \text{sulfureux.}}}{SO^2} + \underset{\substack{\text{Bioxyde}\\ \text{de manganèse.}}}{MnO^2} = \underset{\substack{\text{Sulfate}\\ \text{manganeux.}}}{\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Mn^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2}$$

$$\underset{\substack{\text{Anhydride}\\ \text{sulfureux.}}}{2SO^2} + \underset{\substack{\text{Bioxyde}\\ \text{de manganèse.}}}{MnO^2} = \underset{\substack{\text{Dithionate}\\ \text{de manganèse.}}}{\left.\begin{matrix} S^2O^{4\prime\prime} \\ Mn^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2}$$

Dans la dissolution qui renferme ces deux sels, on verse un excès d'hydrate de barium. Le manganèse se précipite à l'état d'hydrate au minimum, tandis qu'il se produit du sulfate et du dithionate de barium.

$$\underset{\substack{\text{Sulfate}\\ \text{manganeux.}}}{\left.\begin{matrix} SO^2 \\ Mn^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\substack{\text{Hydrate}\\ \text{de barium.}}}{\left.\begin{matrix} Ba^{\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\substack{\text{Sulfate}\\ \text{de barium.}}}{\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Ba^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\substack{\text{Hydrate}\\ \text{manganeux.}}}{\left.\begin{matrix} Mn^{\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}$$

$$\underset{\substack{\text{Dithionate}\\ \text{manganeux.}}}{\left.\begin{matrix} S^2O^{4\prime\prime} \\ Mn^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\substack{\text{Hydrate}\\ \text{de barium.}}}{\left.\begin{matrix} Ba^{\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\substack{\text{Dithionate}\\ \text{de barium.}}}{\left.\begin{matrix} S^2O^{4\prime\prime} \\ Ba^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\substack{\text{Hydrate}\\ \text{manganeux.}}}{\left.\begin{matrix} Mn^{\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}$$

Le sulfate de barium qui est insoluble se précipite avec l'hydrate de manganèse, et la liqueur filtrée renferme seulement du dithionate de barium. On la concentre, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique goutte à goutte jusqu'à ce qu'une dernière goutte ne produise plus

de précipité. Le barium s'élimine à l'état de sulfate barytique et l'acide dithionique devient libre.

$$\left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Dithionate de barium. — Acide sulfurique. — Sulfate de barium. — Acide dithionique.

La liqueur est ensuite filtrée et concentrée dans le vide jusqu'à ce qu'elle présente une densité de 1,347.

Les dithionates fortement calcinés dégagent de l'anhydride sulfureux et se convertissent en sulfates :

$$\left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 = SO^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2$$

Dithionate de barium. — Anhydride sulfureux. — Sulfate de barium.

Acide trithionique $\left.\begin{matrix}S^3O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Si l'on fait digérer pendant quelques jours de la fleur de soufre dans une dissolution de bisulfite de barium à la température de 30°, il se forme du trithionate de baryte dont on peut extraire l'acide trithionique au moyen de l'acide sulfurique en opérant comme pour l'acide trithionique.

Acide tétrathionique $\left.\begin{matrix}S^4O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Cet acide se prépare en ajoutant de l'iode à une dissolution d'hyposulfite de barium jusqu'à ce que la liqueur prenne une coloration persistante, et en décomposant par l'acide sulfurique le tétrathionate de barium qui prend naissance dans cette réaction. La formation de ce dernier sel est exprimée par l'équation suivante :

$$2\left(\left.\begin{matrix}S^2O''\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2\right) + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} = Ba''\left\{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}S^4O^{4''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2$$

Hyposulfite de barium. — Iode. — Iodure de barium. — Tetrathionate de barium.

Acide pentathionique $\left.\begin{matrix}S^5O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Lorsqu'on fait arriver dans l'eau un mélange d'anhydride sulfureux et d'acide sulfhydrique, du soufre se dépose, et la liqueur prend un aspect lactescent qu'on lui fait perdre en l'agitant avec de la tournure de cuivre. On la sature ensuite à froid par le carbonate de baryte et on la filtre; elle contient alors du pentathionate de barium, à l'aide duquel on prépare l'acide pentathionique au moyen de l'acide sulfurique comme les acides précédents.

La formation de l'acide pentathionique, dans cette réaction, est exprimée par l'égalité suivante :

$$3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + 4SO^2 = S^5O^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

Acide sulfhydrique. — Anhydride sulfureux. — Acide pentathionique. — Eau. — Soufre.

Hyposulfites. Il existe, en outre des acides précédents, un genre de sels connus sous le nom d'hyposulfites, répondant à la formule générale $S^2M'^2O^3$; l'acide $S^2H^2O^3$ et l'anhydride S^2O^2 correspondant à ces sels sont inconnus. Si cet anhydride existait et que l'anhydride pentathionique S^5O^5 existât aussi, ces deux corps seraient polymères.

L'hyposulfite de sodium se prépare en faisant bouillir du soufre avec du sulfite neutre de sodium, filtrant et faisant cristalliser.

$$2\left(\begin{matrix}SO''\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2\Big) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}S^2O''\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2\Big)$$

Sulfite sodique. — Soufre. — Hyposulfite sodique.

L'hyposulfite de sodium est très-employé dans les arts. Les photographes utilisent la propriété qu'a sa solution aqueuse de dissoudre les sels d'argent insolubles dans l'eau. On s'en sert aussi dans les salles de dissection pour injecter et conserver les cadavres.

SÉLÉNIUM $\left.\begin{matrix}Se\\Se\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 79,50 Poids moléculaire = 159,00

Le sélénium s'extrait de certains séléniures métalliques. On calcine ces séléniures avec de l'azotate de potasse, oxydant énergique qui fait passer le sélénium à l'état de séléniate de potasse; puis on fait bouillir la solution de ce sel avec de l'acide chlorhydrique, il se produit d'abord de l'acide sélénique libre, qui se réduit ensuite à l'état d'acide sélénieux.

1° $$\left.\begin{matrix}SeO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}SeO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Séléniate de potassium. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de potassium. — Acide sélénique.

2° $$\left.\begin{matrix}SeO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SeO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide sélénique. — Acide chlorhydrique. — Chlore. — Eau. — Acide sélénieux.

Enfin, on fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans la solution de cet acide. L'anhydride sulfureux s'empare de l'oxygène de l'acide sélénieux, et le sélénium devenu libre, se précipite sous la forme d'une poudre rouge qu'on recueille et qu'on agglomère par la fusion.

$$2\left(\begin{matrix}Se\Theta'' \\ H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) + 4S\Theta^2 + 2\left(\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)$$

Acide sélénieux — Anhydride sulfureux. — Eau

$$= 4\left(\begin{matrix}S\Theta^{2}{}'' \\ H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) + \begin{matrix}Se \\ Se\end{matrix}\Big\}$$

Acide sulfurique. — Sélénium.

Le sélénium fondu et refroidi se présente sous la forme d'une masse noire cassante, à cassure conchoïde, d'une densité de 4,8; si on le chauffe à 97°, sa température s'élève bien plus haut. Dans une expérience, on a vu le thermomètre monter jusqu'à 230°, pendant que cette quantité de chaleur se dégage, le métalloïde change d'aspect; il acquiert une cassure granulée analogue à celle du fer, il devient susceptible de s'aplatir sous le marteau et d'en garder l'empreinte, et il acquiert la propriété de conduire mieux la chaleur que lorsqu'il est dans sa modification vitreuse. Le sélénium vitreux est donc au sélénium qui a perdu du calorique comme le soufre mou est au soufre dur. M. Regnault, à qui est due la connaissance de ces faits, a reconnu que le sélénium précipité est dans sa modification vitreuse; enfin, comme le soufre, le sélénium présente deux états allotropiques. M. Deville a reconnu, en effet, que lorsqu'on le trempe, il devient insoluble dans la benzine, de soluble qu'il y était précédemment.

Le sélénium a les mêmes affinités que le soufre, mais un peu moins énergiques; il brûle à l'air et donne naissance à de l'anhydride sélénieux.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LES CORPS PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

—

COMBINAISON AVEC L'HYDROGÈNE

Acide sélénhydrique $\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\}Se$. L'acide sélénhydrique est ga-

zeux; on l'obtient en traitant un séléniure métallique par l'acide chlorhydrique. Ses propriétés sont analogues à celles de l'acide sulfhydrique. Son odeur rappelle celle des choux pourris.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît deux composés oxygénés du sélénium : l'acide sélénieux $\left.\begin{matrix}Se\Theta''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$, et l'acide sélénique, $\left.\begin{matrix}Se\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$.

L'anhydride SeO^2 correspondant au premier de ces acides, est connu, mais l'anhydride SeO^3, qui correspondrait au second, n'a pas été obtenu jusqu'ici.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE SOUFRE.

Le soufre forme avec le sélénium les composés SeS^2 et SeS^3, correspondant aux anhydrides sélénieux et sélénique. Le premier de ces corps s'obtient en précipitant l'acide sélénieux par l'acide sulfhydrique, et le second par la combinaison directe du soufre avec le sélénium.

TELLURE $\left.\begin{matrix}Te\\Te\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 129 Poids moléculaire = 258

Pour préparer le tellure on calcine le telluriure de bismuth avec du carbonate de potasse et l'on reprend par l'eau. Ce liquide dissout le telluriure de potassium qui s'est formé, et la solution, exposée à l'air, ne tarde pas à se décomposer en abandonnant du tellure libre.

Le tellure se rapproche des métaux par ses propriétés physiques, son éclat, son aspect et sa densité qui est de 6,26; ses affinités sont de même nature que celles du soufre et du sélénium.

Le tellure forme avec l'hydrogène un composé $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te$ qui a reçu le nom d'acide tellurhydrique et qui est gazeux. Ce composé, dont les propriétés sont analogues à celles des acides sulfhydrique et sélénhydrique, s'obtient en traitant un telluriure par l'acide chlorhydrique.

Le tellure forme deux composés oxygénés : l'acide tellureux $\left.\begin{matrix}TeO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ et l'acide tellurique $\left.\begin{matrix}TeO^{2''}\\H^{2''}\end{matrix}\right\}O^2$, dont les anhydrides TeO^2 et TeO^3 sont connus.

Le tellure se combine également au soufre et donne naissance aux deux sulfures TeS^2 et TeS^3, qu'on obtient en précipitant l'acide tellureux ou l'acide tellurique par l'hydrogène sulfuré; enfin, le tellure forme avec le sélénium un composé mal défini[1].

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DES MÉTALLOIDES DIATOMIQUES.

L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure étant diatomiques, peuvent se combiner avec tous les métalloïdes monoatomiques en donnant des composés qui répondent à la formule générale $R''X'^2$, dans laquelle R'' représente un de ces quatre métalloïdes et X' un radical monoatomique quelconque.

De plus, nous savons que les radicaux polyatomiques ont la faculté de s'accumuler indéfiniment dans les molécules sans se saturer jamais complétement. Ordinairement plusieurs atomes polyatomiques forment un groupe dont l'atomicité est égale à la somme des capacités de saturation de chaque atome, diminuée d'autant de fois deux qu'il y a d'atomes réunis, moins un. Ainsi un groupe de cinq atomes triatomiques aurait une atomicité égale à $(5\times3)-(4\times2)=7$.

Une conséquence de cette loi est que les radicaux diatomiques, en s'accumulant dans les molécules, forment des groupes dont la capacité de saturation est toujours égale à 2. En effet, R''^2 aura pour atomicité $2\times2-2=2$, R''^3, $(2\times3)-(2\times2)=2$, etc.

Donc, deux atomes monoatomiques doivent pouvoir s'unir non-seulement à un, mais encore à deux, trois, quatre... *n* atomes diatomiques. La limite à l'accumulation de ces derniers réside seulement dans la stabilité des composés et dépend des affinités respectives des éléments qui se combinent.

Ainsi, théoriquement, tous les composés compris dans la table suivante sont possibles :

[1] Le sulfure de tellure est isomorphe avec le sulfure d'antimoine, et l'acide tellurique ne donne ni aluns, ni sels, à 7 molécules d'eau avec les métaux diatomiques. Ces caractères tendraient à écarter le tellure de la famille du soufre et à le rapprocher de la famille de l'antimoine.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

$H^2\Theta$	$Cl^2\Theta$	$Br^2\Theta$	$I^2\Theta$	$Fl^2\Theta$	$X'^2\Theta$
$H^2\Theta^2$	$Cl^2\Theta^2$	$Br^2\Theta^2$	$I^2\Theta^2$	$Fl^2\Theta^2$	$X'^2\Theta^2$
$H^2\Theta^3$	$Cl^2\Theta^3$	$Br^2\Theta^3$	$I^2\Theta^3$	$Fl^2\Theta^3$	$X'^2\Theta^3$
$H^2\Theta^4$	$Cl^2\Theta^4$	$Br^2\Theta^4$	$I^2\Theta^4$	$Fl^2\Theta^4$	$X'^2\Theta^4$
$H^2\Theta^5$	$Cl^2\Theta^5$	$Br^2\Theta^5$	$I^2\Theta^5$	$Fl^2\Theta^5$	$X'^2\Theta^5$
$H^2\Theta^6$	$Cl^2\Theta^6$	$Br^2\Theta^6$	$I^2\Theta^6$	$Fl^2\Theta^6$	X'^2S^6
$H^2\Theta^7$	$Cl^2\Theta^7$	$Br^2\Theta^7$	$I^2\Theta^7$	$Fl^2\Theta^7$	$X'^2\Theta^7$
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
$H^2\Theta^n$	$Cl^2\Theta^n$	$Br^2\Theta^n$	$I^2\Theta^n$	$Fl^2\Theta^n$	$X'^2\Theta^n$

COMPOSÉS SULFURÉS.

H^2S	Cl^2S	Br^2S	I^2S	Fl^2S	X'^2S
H^2S^2	Cl^2S^2	Br^2S^2	I^2S^2	Fl^2S^2	X'^2S^2
H^2S^3	Cl^2S^3	Br^2S^3	I^2S^3	Fl^2S^3	X'^2S^3
H^2S^4	Cl^2S^4	Br^2S^4	I^2S^4	Fl^2S^4	X'^2S^4
H^2S^5	Cl^2S^5	Br^2S^5	I^2S^5	Fl^2S^5	X'^2S^5
H^2S^6	Cl^2S^6	Br^2S^6	I^2S^6	Fl^2S^6	X'^2S^6
H^2S^7	Cl^2S^7	Br^2S^7	I^2S^7	Fl^2S^7	X'^2S^7
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
H^2S^n	Cl^2S^n	Br^2S^n	I^2S^n	Fl^2S^n	X'^2S^n

COMPOSÉS SÉLÉNIÉS.

H^2Se	Cl^2Se	Br^2Se	I^2Se	Fl^2Se	X'^2Se
H^2Se^2	Cl^2Se^2	Br^2Se^2	I^2Se^2	Fl^2Se^2	X'^2Se^2
H^2Se^3	Cl^2Se^3	Br^2Se^3	I^2Se^3	Fl^2Se^3	$X'Se^3$
H^2Se^4	Cl^2Se^4	Br^2Se^4	I^2Se^4	Fl^2Se^4	X'^2Se^4
H^2Se^5	Cl^2Se^5	Br^2Se^5	I^2Se^5	Fl^2Se^5	X'^2Se^5
H^2Se^6	Cl^2Se^6	Br^2Se^6	I^2Se^6	Fl^2Se^6	X'^2Se^6
H^2Se^7	Cl^2Se^7	Br^2Se^7	I^2Se^7	Fl^2Se^7	X'^2Se^7
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
H^2Se^n	Cl^2Se^n	Br^2Se^n	I^2Se^n	Fl^2Se^n	X'^2Se^n

COMPOSÉS TELLURIÉS.

H^2Te	Cl^2Te	Br^2Te	I^2Te	Fl^2Te	X'^2Te
H^2Te^2	Cl^2Te^2	Br^2Te^2	I^2Te^2	Fl^2Te^2	X'^2Te^2
H^2Te^3	Cl^2Te^3	Br^2Te^3	I^2Te^3	Fl^2Te^3	X'^2Te^3
H^2Te^4	Cl^2Te^4	Br^2Te^4	I^2Te^4	Fl^2Te^4	X'^2Te^4
H^2Te^5	Cl^2Te^5	Br^2Te^5	I^2Te^5	Fl^2Te^5	X'^2Te^5
H^2Te^6	Cl^2Te^6	Br^2Te^6	I^2Te^6	Fl^2Te^6	X'^2Te^6
H^2Te^7	Cl^2Te^7	Br^2Te^7	I^2Te^7	Fl^2Te^7	X'^2Te^7
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
H^2Te^n	Cl^2Te^n	Br^2Te^n	I^2Te^n	Fl^2Te^n	X'^2Te^n

En fait, tous ces composés n'existent pas. La raison en est-elle dans l'affinité de l'oxygène et de ses congénères pour l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode et le fluor, affinité trop faible pour permettre une telle accumulation de radicaux polyatomiques dans une même molécule? ou bien ces corps sont-ils possibles quoique non encore découverts? On peut faire les deux hypothèses à la condition toutefois que l'on n'attribue pas à *n* une valeur par trop forte. Quoi qu'il en soit, ceux de ces composés qui sont connus sont les suivants :

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

Eau $H^2\Theta$	Anhydride hypochloreux $Cl^2\Theta$.	Anhydride hypobromeux $Br^2\Theta$.
Eau oxygénée $H^2\Theta^2$	Bioxyde de chlore probable $Cl^2\Theta^2$.	
	Anhydride chloreux $Cl^2\Theta^3$.	
	Hypochloride $Cl\Theta^2$	Anhydride iodique $I^2\Theta^5$.

Corps auxquels il faut joindre l'anhydride chlorique $Cl^2\Theta^5$, l'anhydride bromique $Br^2\Theta^5$, l'anhydride perchlorique $Cl^2\Theta^7$, l'anhydride perbromique $Br^2\Theta^7$, et l'anhydride périodique $I^2\Theta^7$; composés encore inconnus, mais dont on connaît les acides correspondants.

COMPOSÉS SULFURÉS.

Acide sulfhydrique H^2S.	Bichlorure de soufre Cl^2S.
Bisulfure d'hydrogène H^2S^2	Protochlorure de soufre Cl^2S^2.

COMPOSÉS SÉLÉNIÉS.

Acide sélénhydrique H^2Se. Chlorure de sélénium Cl^2Se.

COMPOSÉS TELLURIÉS.

Acide tellurhydrique H^2Te. Bromure de tellure Br^2Te.
Chlorure de tellure Cl^2Te. Iodure de tellure I^2Te.

Il existe aussi des composés du soufre et du sélénium avec le brome et l'iode, mais ils sont mal connus.

Jusqu'ici nous avons supposé l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure diatomiques; et cette manière de considérer ces corps est permise parce qu'ils se comportent comme bivalents dans la plupart des cas. Il est pourtant quelques rares composés dans lesquels ils sont tétravalents. Tels sont les trois chlorures SCl^4, $SeCl^4$, $TeCl^4$ et le sous-oxyde d'argent Ag^4O, etc.

Les métalloïdes diatomiques peuvent aussi se combiner entre eux. Nous ne nous arrêterons pas sur les composés que la théorie nous permet de prévoir, le nombre en est naturellement illimité. Le soufre, le sélénium et le tellure font partie d'acides oxygénés dont les anhydrides sont l'anhydride sulfureux SO^2, l'anhydride sélénieux SeO^2, l'anhydride tellureux TeO^2, l'anhydride sulfurique SO^3, l'anhydride sélénique (inconnu) SeO^3, l'anhydride tellurique TeO^3.

En outre, pour le soufre, il existe un certain nombre d'acides dont on ne connaît pas les anhydrides, et dont on n'a pas encore découvert les termes correspondants dans la série du sélénium et du tellure; ce sont :

1° L'acide hyposulfureux. . . $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ ou plutôt les hyposulfites métalliques, car cet acide n'est pas stable lui-même.

2° L'acide dithionique. . . . $S^2O^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

3° L'acide trithionique. . . . $S^3O^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

4° L'acide tétrathionique. . . $S^4O^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

5° L'acide pentathionique. . . $S^5O^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

Si jamais on trouve le moyen de préparer les anhydrides hyposul-

fureux et pentathionique, ces corps seront polymères. L'anhydride hyposulfureux aurait, en effet, pour formule S^2O^2, et l'anhydride pentathionique S^5O^5.

Enfin, nous avons déjà vu que le sélénium et le tellure peuvent aussi se combiner au soufre en formant des composés qui correspondent aux combinaisons oxygénées de ces corps.

TROISIÈME FAMILLE (MÉTALLOÏDES TRIATOMIQUES).

BORE $\left.\begin{matrix} B''' \\ B''' \end{matrix}\right\}$?

Poids atomique = 11 Poids moléculaire inconnu.

Le bore peut être obtenu par trois procédés divers, et chacun de ces procédés de préparation le donne avec des propriétés différentes.

1° On décompose au rouge l'anhydride borique par le sodium et l'on reprend ensuite la masse par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Anhydride borique.}}{2B^2O^3} + \underset{\text{Sodium.}}{3\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Borate de sodium.}}{2\left(\left.\begin{matrix} B''' \\ Na^3 \end{matrix}\right\} O^3\right)} + \underset{\text{Bore.}}{\left.\begin{matrix} B''' \\ B''' \end{matrix}\right\}}$$

Le bore ainsi obtenu est amorphe et brunâtre.

2° On fait passer un courant de chlorure de bore sur de l'aluminium fondu. Il se produit du chlorure d'aluminium qui se volatilise, et du bore qui se dissout dans l'excès d'aluminium.

$$\underset{\text{Aluminium.}}{2Al} + \underset{\text{Chlorure de bore.}}{2B'''Cl^3} = \underset{\text{Chlorure d'aluminium.}}{\left.\begin{matrix} Al^2 \\ Cl^6 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bore.}}{\left.\begin{matrix} B''' \\ B''' \end{matrix}\right\}}$$

Bientôt la volatilisation continuelle de l'aluminium et l'arrivée continue aussi du bore amènent la sursaturation du dissolvant. Le bore se dépose alors en cristaux prismatiques hexagonaux brunâtres et opaques. On purifie ces derniers en les faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui dissout l'aluminium. Ce bore a été nommé graphitoïde, pour rappeler certaines analogies qu'on a cru remarquer entre lui et le graphite. (*Voy.* CARBONE.)

3° On calcine l'anhydride borique avec de l'aluminium : il se forme de l'oxyde d'aluminium et du bore.

$$\underset{\text{Aluminium.}}{2Al} + \underset{\text{Anhydride borique.}}{B^2O^3} = \underset{\text{Oxyde d'aluminium.}}{Al^2O^3} + \underset{\text{Bore.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}}$$

Pour purifier le bore ainsi préparé, on le fait bouillir d'abord avec une solution d'hydrate de potasse, puis avec de l'acide chlorhydrique, et en dernier lieu on le sépare mécaniquement de l'oxyde d'aluminium avec lequel il est mélangé.

Le bore est alors transparent, un peu jaunâtre, cristallisé en prismes à base carrée presque aussi durs et aussi réfringents que le diamant; sa densité est 2,68. M. Deville l'a nommé diamant de bore. Le bore ne fond à aucune température; il s'oxyde à la température de combustion du diamant et se transforme alors en anhydride borique. Au rouge, il brûle dans le chlore gazeux en formant du chlorure de bore.

Les acides ne l'attaquent pas, si ce n'est l'eau régale, qui paraît le dissoudre un peu à la longue.

La potasse et la soude l'attaquent au rouge.

Le bisulfate de potasse le transforme en anhydride borique en dégageant de l'anhydride sulfureux et de l'eau.

$$\underset{\text{Bisulfate de potasse.}}{6\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\KH\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Bore.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}}$$

$$= \underset{\text{Anhydride borique.}}{B^2O^3} + \underset{\text{Sulfate neutre de potasse.}}{3\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{3SO^2}$$

Le bore est susceptible d'absorber directement à chaud l'azote de l'air en formant un azoture.

Le bore amorphe, lorsqu'il n'a pas été fortement calciné, entre un peu plus facilement en combinaison que les deux autres variétés de ce corps.

Ces trois variétés du bore constituent-elles trois états allotropiques différents ou appartiennent-elles au domaine du polymorphisme? C'est ce qu'il serait difficile de décider avant que de nouvelles expériences aient élucidé cette question.

COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

Le bore se combine à ces métalloïdes en donnant des composés qui répondent à la formule générale BX^3. Les chlorure, bromure et fluorure de bore sont seuls connus jusqu'ici, mais il est probable que l'iodure de bore et peut-être même l'hydrogène boré pourront être obtenus.

Chlorure et bromure de bore. On prépare le chlorure de bore en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'anhydride borique et de charbon chauffé au rouge, le charbon s'empare de l'oxygène, tandis que le bore se combine au chlore.

$$B^2O^3 + 3C + 6\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 3CO + 2\left(B''' \left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.\right)$$

Anhydride borique. Carbone. Chlore. Oxyde de carbone. Chlorure de bore.

Le mélange d'anhydride borique et de charbon se fait en mêlant les deux corps finement pulvérisés, et les pétrissant avec de la colle

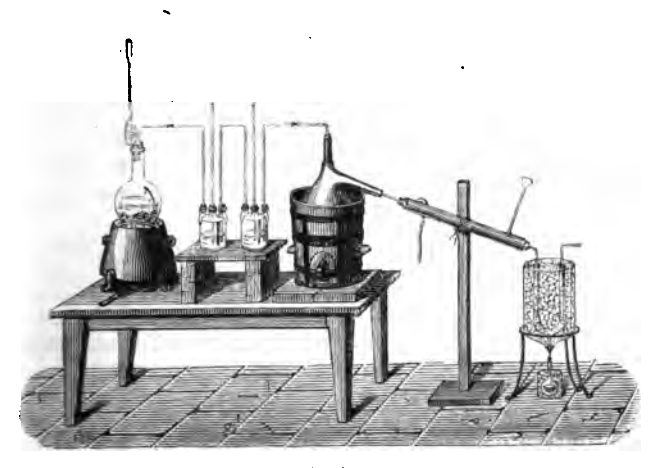


Fig. 26.

d'amidon. Lorsque le tout forme une pâte assez ferme, on la roule en boulettes et on calcine ces dernières dans un creuset; l'amidon se

détruit, et l'on a ainsi de petites boules formées d'anhydride borique et de charbon.

On met ces boulettes dans une cornue en grès tubulée que l'on place dans un fourneau à réverbère (*fig.* 26), dans la tubulure supérieure de cette cornue est engagé un tube de porcelaine qui descend jusqu'au fond. Ce tube de porcelaine est assez élevé pour n'être pas très-chaud à sa partie supérieure, de manière que par le moyen d'un tube de verre et d'un bouchon de liége, on puisse le mettre en communication avec l'appareil qui produit le chlore.

La tubulure latérale de la cornue est unie à des appareils réfrigérants destinés à condenser le produit.

Quand l'appareil est ainsi disposé, il suffit de chauffer au rouge la cornue qui renferme le mélange d'anhydride borique et de charbon, et de diriger dans son intérieur un courant de chlore bien sec pour que le chlorure de bore se produise.

Sous l'influence de l'eau, le chlorure de bore se décompose en acide chlorhydrique et en acide borique.

$$\underset{\text{Chlorure de bore.}}{BCl^3} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Acide borique.}}{\left(\begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3\right)}$$

Le bromure de bore s'obtiendrait probablement par un procédé analogue, mais il n'a été préparé jusqu'à ce jour que par l'action directe des vapeurs de brome sur le bore chauffé au rouge.

Fluorure de bore. Le fluorure de bore s'obtient en faisant chauffer au rouge vif l'anhydride borique avec du fluorure de calcium.

$$\underset{\text{Anhydride borique.}}{2B^2\Theta^3} + \underset{\text{Fluorure de calcium.}}{3\text{Ca}Fl^2} = \underset{\text{Fluorure de bore.}}{2BFl^3} + \underset{\text{Borate calcique.}}{\begin{matrix}B'''^2\\\text{Ca}^3\end{matrix}\Big\}\Theta^6}$$

On peut aussi obtenir le fluorure de bore en chauffant un mélange de fluorure de calcium, d'acide sulfurique et d'anhydride borique :

$$\underset{\text{Anhydride borique.}}{B^2\Theta^3} + \underset{\text{Fluorure de calcium.}}{3\text{Ca}Fl^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{3\left(\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right)}$$

$$= \underset{\text{Sulfate calcique.}}{3\left(\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\\text{Ca}''\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{Fluorure de bore.}}{2BFl^3}$$

Le fluorure de bore au contact de l'eau donne naissance à des acides que l'on a nommés fluoborique et hydrofluoborique, et dont la constitution est mal connue. Le dernier, toutefois, paraît résulter de l'union d'une molécule d'acide fluorhydrique avec une molécule de fluorure de bore.

Il fait la double décomposition avec les bases et produit des fluorures doubles de bore et du métal que la base contenait.

Si sa composition est vraiment telle, son mode de formation et son action sur les bases seraient exprimés par les formules suivantes :

$$\underset{\substack{\text{Fluorure}\\\text{de bore.}}}{4BFl^3} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{hydrofluoborique.}}}{3(BFl^3,HFl)} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{borique.}}}{\left.\begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3}$$

$$\underset{\substack{\text{Acide}\\\text{hydrofluoborique.}}}{3BFl^3,HFl} + \underset{\substack{\text{Hydrate}\\\text{de potasse.}}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\substack{\text{Fluorure double}\\\text{de bore}\\\text{et de potassium.}}}{BFl^3,KFl}$$

COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES.

On connaît des combinaisons du bore avec le soufre et l'oxygène. Elles ont pour formules $B^2\Theta^3$ et B^2S^3.

Le premier de ces corps est un anhydride qui, en réagissant sur l'eau, se transforme en acide borique triatomique.

$$\underset{\substack{\text{Anhydride}\\\text{borique.}}}{B^2\Theta^3} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{borique.}}}{2\left(\left.\begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)}$$

Le second, au contact de l'eau, se décompose en donnant naissance à de l'acide borique et à de l'acide sulfhydrique.

$$\underset{\substack{\text{Sulfure}\\\text{de bore.}}}{B^2S^3} + \underset{\text{Eau.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{sulfhydrique}}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{borique.}}}{2\left(\left.\begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)}$$

L'acide borique se retire d'émanations gazeuses (*soffioni*) qui s'exhalent du sol de la Toscane et qui viennent aboutir dans de petits lacs (*lagoni*), dont il suffit d'évaporer l'eau pour obtenir l'acide borique. Cette eau contenant toujours de l'acide sulfhydrique, on est porté à admettre que le sol de la Toscane renferme, à de grandes

profondeurs, du sulfure de bore et que ce sulfure est décomposé par la vapeur d'eau dont les soffioni sont en grande partie constitués.

L'acide borique perd à 100° une molécule d'eau en formant un premier anhydride $\left.\begin{matrix}B\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Au rouge, ce premier anhydride se double en même temps qu'il perd une deuxième molécule d'eau pour former le dernier anhydride borique.

$$\underset{\text{1er anhydride borique.}}{\left.\begin{matrix}B\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{1er anhydride borique.}}{\left.\begin{matrix}B\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Anhydride borique ordinaire.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}\Theta^3} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Ce phénomène se rencontre souvent en chimie. Les acides qui contiennent plus de deux atomes d'hydrogène typique, après avoir perdu une molécule d'eau, renferment encore de l'hydrogène typique. Il en résulte que ces acides peuvent donner naissance à plusieurs anhydrides présentant des degrés divers de déshydratation. Le nombre d'anhydrides possibles est lié au nombre d'atomes d'hydrogène typique que l'acide contient. Le même phénomène s'observe aussi avec les bases polyatomiques.

COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOÏDES TÉTRA ET PENTATOMIQUES.

On ne connaît aucune combinaison définie du bore avec les métalloïdes tétratomiques. Parmi les métalloïdes pentatomiques il en est un, l'azote, qui se combine au bore. L'azoture de bore a pour formule B'''Az; les bases le décomposent en ammoniaque et borate métallique.

$$\underset{\text{Azoture de bore.}}{BAz} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Borate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\K^3\end{matrix}\right\}\Theta^3} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

QUATRIÈME FAMILLE (MÉTALLOÏDES TÉTRATOMIQUES).

—

SILICIUM Si^{iv}

Poids atomique = 28 Poids moléculaire inconnu.

Le silicium peut être obtenu de plusieurs manières et présenter des propriétés différentes, selon la méthode qui a servi à le préparer.

1° On calcine le fluorure double de silicium et de potassium avec du potassium. Il se forme du silicium et du fluorure de potassium. On reprend par l'eau, qui dissout ce dernier sel et laisse le silicium libre.

Ainsi préparé le silicium est brun, amorphe, infusible, insoluble dans tous les véhicules. A une haute température, il s'oxyde mais toujours incomplétement, parce que l'oxyde formé préserve le silicium non encore attaqué. Calciné avec de l'hydrate de potasse, ce corps donne naissance à du silicate de potasse et à un dégagement d'hydrogène.

$$\underset{\text{Silicium.}}{Si^{iv}} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Silicate de potasse.}}{\begin{matrix}Si^{iv}\\K^4\end{matrix}\Big\}\Theta^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)}$$

2° On peut préparer le silicium en faisant passer son chlorure sur de l'aluminium fondu, comme il a été dit à l'occasion du bore. On obtient ainsi des paillettes brillantes qui diffèrent du silicium précédent par leurs propriétés extérieures. M. Deville a nommé ce silicium, silicium graphitoïde.

3° On peut décomposer les vapeurs de chlorure de silicium par le sodium fondu; le silicium ainsi obtenu est amorphe, mais lorsqu'on le chauffe avec du sel marin à une température très-élevée, il fond et cristallise ensuite. Ses cristaux coupent le verre, affectent la même forme que le diamant et ne présentent plus aucune des propriétés du silicium ordinaire. Le silicium ainsi cristallisé porte le nom de silicium adamantin.

Le silicium amorphe, le silicium graphitoïde et le diamant de silicium constituent-ils trois états allotropiques d'un même corps, ou

ces trois modifications dépendent-elles du polymorphisme? c'est ce que l'on ne saurait décider aujourd'hui.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

Chlorure de silicium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Cl^4\end{matrix}\right\}$. On obtient ce corps en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'anhydride silicique et de charbon chauffé au rouge.

$$\underset{\text{Anhydride silicique.}}{SiO^2} + \underset{\text{Carbone.}}{C} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Chlorure de silicium.}}{SiCl^4}$$

On opère exactement de la même manière que pour la préparation du chlorure de bore.

Le chlorure de silicium est liquide; il se décompose au contact de l'eau en acides chlorhydrique et silicique.

$$\underset{\text{Chlorure de silicium.}}{SiCl^4} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide silicique.}}{\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4} + \underset{\text{Acide. chlorhydrique.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

En chauffant le silicium au rouge naissant dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec on obtient un produit qui paraît avoir pour formule $Si^3Cl^6,4HCl$? (ancienne notation $Si^2Cl^3,2HCl$).

Bromure de silicium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Br^4\end{matrix}\right\}$. Le bromure de silicium s'obtient par le même procédé que le chlorure, est liquide comme le chlorure et se décompose d'une manière analogue au contact de l'eau en acides bromhydrique et silicique.

Le silicium, chauffé au rouge sombre dans un courant de gaz acide bromhydrique donne un composé dont la formule paraît être $Si^3Br^6,4HBr$? (ancienne notation $Si^2Br^3,3HBr$).

Iodure de silicium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\I^4\end{matrix}\right\}$. Ce composé n'a point encore été obtenu. Mais lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique gazeux sur le silicium chauffé au rouge naissant, il se produit un corps dont la formule paraît être $Si^3I^6,4HI$? (ancienne notation $Si^2I^3,2HI$).

Fluorure de silicium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl^4\end{matrix}\right\}$. On obtient ce fluorure en faisant agir l'acide fluorhydrique sur l'anhydride silicique ou, ce qui est la même chose, en soumettant cet anhydride à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium :

$$\underset{\text{Anhydride silicique.}}{SiO^2} + \underset{\text{Acide fluorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Fluorure de silicium.}}{\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl^4\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Le fluorure de silicium est un gaz qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il peut être liquéfié à l'aide d'une forte pression et d'un froid considérable.

L'eau le décompose en donnant naissance à de l'acide silicique et à un autre acide qui a reçu le nom d'acide hydrofluosilicique, et qui répond à la formule : $2HFl,Si^{iv}Fl^4$.

$$\underset{\text{Fluorure de silicium.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl^4\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide silicique.}}{\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4} + \underset{\text{Acide hydrofluosilicique.}}{2(Si^{iv}Fl^4,2HFl)}$$

L'acide hydrofluosilicique fait la double décomposition avec les bases et donne ainsi naissance à des fluorures doubles :

$$\underset{\text{Acide hydrofluosilicique.}}{Si^{iv}Fl^4,2HFl} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Fluorure double de silicium et de potassium.}}{Si^{iv}Fl^4,2KFl} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Hydrogène silicié. L'hydrogène silicié prend naissance lorsqu'on décompose le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Siliciure de magnésium.}}{Si^{iv}Mg^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de magnésium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Mg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Hydrogène silicié.}}{\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}}$$

Ce corps n'a pas été jusqu'ici obtenu à l'état de pureté.

Anhydride silicique SiO^2. (Synonymie : *Silice.*) La silice est très-abondante dans la nature. Elle constitue le cristal de roche, le sable quartzeux, l'agate, la pierre à fusil, etc. On peut l'obtenir très-pure en faisant arriver un courant de gaz fluorure de silicium dans l'eau, recueillant sur un filtre le précipité gélatineux qui se dépose, et le desséchant à une douce chaleur.

La silice est insoluble dans l'eau pure, dans les solutions alcalines et dans les acides.

Elle n'est décomposée par aucun métalloïde. Mais à une haute température on peut la décomposer en faisant intervenir à la fois deux corps ayant l'un de l'affinité pour l'oxygène et l'autre de l'affinité pour le silicium ; le carbone et le chlore par exemple.

La silice forme des sels lorsqu'on la chauffe avec des bases ou des anhydrides basiques. Ces sels répondent en général à la formule

$$\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\R^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

Les sels de potasse ou de soude sont solubles ; l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'anhydride carbonique..., etc., en précipitent un hydrate gélatineux de silice probablement l'acide silicique $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$. Un excès d'acide chlorhydrique redissout le précipité.

L'acide silicique gélatineux perd de l'eau à l'air et se transforme en un acide condensé répondant à la formule $\left.\begin{matrix}Si^{iv3}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^8$, lequel paraît être le deuxième anhydride d'un acide inconnu dont la formule serait $\left.\begin{matrix}Si^3\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$.

$$\left.\begin{matrix}Si^3\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^{10} - 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Si^3\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^8$$

L'acide $\left.\begin{matrix}Si^3\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^8$, chauffé à 100°, perd la moitié de son hydrogène à l'état d'eau et se transforme en un nouvel anhydride $\left.\begin{matrix}Si^3\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^7$.

M. Ebelmen, en décomposant l'éther silicique par l'eau, a obtenu un acide silicique qui a pour formule $\left.\begin{matrix}Si^2\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^6$.

C'est probablement le premier anhydride d'un acide inconnu dont la formule serait $\left.\begin{matrix}Si^2\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^7$.

Les quelques hydrates de silice connus sont loin d'être les seuls possibles ; on peut théoriquement admettre l'existence des hydrates suivants :

$Si^nH^{2n+2}O^{3n+1}$	$Si^nH^{2n}O^{3n}$	$Si^nH^{2n-2m}O^{3n-m}$
Acide.	Premier anhydride.	Deuxième ... m^{me} anhydride.

PAGE 173.

En fait, et en raison de la faible stabilité de ces acides, peu d'entre eux existent à l'état de liberté, mais on connaît beaucoup de sels qui leur correspondent. Ces sels constituent une grande partie de ces nombreuses espèces minéralogiques dont jusqu'ici les formules paraissaient si compliquées.

En plaçant la solution chlorhydrique de l'acide silicique dans un cylindre ouvert à l'une de ses extrémités et obturé à l'autre par du papier parchemin (papier trempé dans de l'acide sulfurique, lavé et desséché), puis en plongeant le tout dans de l'eau ordinaire, M. Graham a obtenu un acide silicique soluble. Dans cette expérience, qu'il nomme dialyse, l'acide chlorhydrique et les diverses substances cristallisables que contenait la solution passent à travers le papier parchemin et l'acide silicique soluble reste pur au-dessus de ce papier. Cet acide paraît appartenir à un type très-condensé. Une très-faible quantité de potasse suffit, en effet, pour le saturer; il se détruit assez facilement en se transformant en silice gélatineuse. Le temps seul peut produire ce résultat.

Sulfure de silicium $Si^{iv}S^2$. On peut préparer le sulfure de silicium à l'état de pureté, en faisant passer du sulfure de carbone en vapeur sur de la silice chauffée au rouge. L'eau le décompose avec formation d'acide sulfhydrique et d'une variété d'acide silicique qui reste dissous. Ce phénomène permet d'expliquer la formation des eaux siliceuses naturelles.

CARBONE C

Poids atomique = 12. Poids moléculaire inconnu.

Il existe un grand nombre de variétés de carbone; elles ont des propriétés communes et des caractères distinctifs.

Les propriétés communes sont les suivantes :

Le carbone est infusible aux plus hautes températures et insoluble dans tous les liquides connus. A une température qui diffère d'une variété à l'autre, il se combine à l'oxygène en donnant naissance, selon les quantités d'oxygène employé, soit à l'anhydride carbonique CO^2, soit à l'oxyde de carbone CO, tous deux gazeux.

Enfin on a constaté que certaines variétés de carbone se combinent directement à l'hydrogène sous l'influence d'un fort courant électrique en formant un hydrocarbure C^2H^2. Il est probable que toutes

les variétés de carbone subiraient la même réaction si toutes conduisaient assez bien l'électricité.

Les variétés connues de carbone sont : le diamant, le graphite, le coke, le charbon de bois, le noir animal, le noir de fumée, le charbon de sucre et le charbon des cornues à gaz. On pourrait ajouter encore l'anthracite, la houille et la tourbe, c'est-à-dire les combustibles minéraux. Mais ces corps n'étant que des végétaux plus ou moins complétement carbonisés, sont loin de constituer des espèces chimiques définies. Aussi leur étude doit-elle être abandonnée aux naturalistes.

Diamant. Le diamant est du carbone cristallisé dans le système cubique, en solides qui ont souvent jusqu'à 48 faces. Ces faces ont une grande tendance à affecter des formes courbes. Les diamants sont ordinairement incolores; on en connaît cependant de noirs et de diversement colorés.

Le diamant est le corps le plus dur qui existe; le bore cristallisé s'en rapproche seul par sa dureté.

Le diamant a une densité de 3,50 à 3,55; il est transparent et c'est le plus réfringent de tous les corps solides.

La nature de ce corps a été établie par sa combustion dans l'oxygène. On a constaté qu'il se forme dans ce cas de l'anhydride carbonique, c'est-à-dire le même composé qui se produit lorsqu'on brûle le carbone ordinaire.

Fortement chauffés, les diamants se transforment en une substance analogue au graphite. Ce n'est donc point par une fusion opérée à une haute température qu'ils ont pris naissance. On les trouve dans des terrains d'alluvion, probablement fort loin des lieux où ils ont pris naissance, et leur état naturel ne permet de tirer aucune induction relative à leur mode de formation.

Le diamant ne peut être taillé qu'à l'aide de sa propre poussière ou de celle de bore cristallisé. La poussière faite à l'aide des diamants de qualité inférieure porte le nom d'égrisée.

Graphite. Le graphite n'est autre que cette variété de carbone qui sert à faire les crayons; il existe à l'état naturel. On peut l'obtenir artificiellement en faisant refroidir lentement de la fonte fondue et tenant en dissolution un excès de carbone. Cette fonte une fois solidifiée, abandonne du graphite lorsqu'on dissout le fer qu'elle contient dans l'acide chlorhydrique.

On peut préparer le graphite au moyen du chlorure de carbone

par un procédé analogue à celui que nous avons décrit à l'occasion du bore ou du silicium graphitoïde; seulement on doit remplacer l'aluminium par du fer.

Le graphite cristallise en lames noires très-brillantes; il est assez mou pour laisser une trace noire sur le papier. Il a l'éclat métallique et brûle avec difficulté.

M. Brodie, en attaquant le graphite à 60° par un mélange oxydant composé d'acide azotique et de chlorate de potasse, a obtenu un corps acide dont la formule paraît être $C^{11}H^{4}O^{5}$. En rapprochant cet acide d'un corps obtenu par M. Wœhler au moyen du silicium graphitoïde, et qui a pour formule $Si^{4}H^{4}O^{5}$, et en s'appuyant sur ce fait que l'acide qu'on prépare avec le graphite ne peut être obtenu avec aucune autre variété de carbone M. Brodie admet que cet acide répond à la formule $C^{4}H^{4}O^{5}$. Il est obligé pour cela d'y attribuer au carbone un poids atomique égal à 33, qui ne présente aucun rapport simple avec son poids atomiqué ordinaire. A l'appui de cette hypothèse, M. Brodie fait observer que tandis que les chaleurs spécifiques des diverses variétés de carbone ne s'accordent point avec le poids atomique de ce corps, 12, la chaleur spécifique du graphite s'accorde avec le poids atomique 33.

Ces considérations ont un grand intérêt; malheureusement la formule du composé de M. Brodie et les analogies qui relient ce corps à celui de M. Wœhler ne sont pas établies avec assez d'évidence pour que l'hypothèse que nous venons d'exposer puisse être considérée comme démontrée.

Toutefois, la propriété de donner naissance à un composé que l'on ne peut obtenir avec aucune autre variété de carbone démontre que ce métalloïde existe dans le graphite sous un état allotropique particulier. Par suite, l'analogie porte à croire que le silicium graphitoïde représente aussi un état allotropique du silicium.

Coke. Le coke est le charbon que l'on obtient en calcinant la houille; il est poreux et difficilement combustible.

100 parties de houille fournissent en moyenne de 60 à 65 parties de coke.

Charbon de bois. On prépare ce charbon, soit en distillant le bois en vase clos, soit en mettant le feu à de grandes masses de bois qu'on recouvre ensuite de terre (procédé des forêts). Le premier procédé a cet avantage qu'il permet de recueillir des produits volatils, tels que vinaigre, esprit-de-bois, etc.; mais il donne un

charbon qui fait peu d'usage. On doit employer ce procédé toutes les fois qu'on se propose d'obtenir un charbon facilement combustible, comme cela a lieu lorsque ce corps est destiné à la fabrication de la poudre; on doit le rejeter, au contraire, lorsque ce combustible est destiné à alimenter des fourneaux.

Le charbon de bois jouit de la propriété d'absorber les gaz sans se combiner avec eux. Lorsqu'il est déjà saturé d'un gaz, il est moins apte à en absorber d'autres; aussi, pour démontrer cette propriété, faut-il commencer par calciner le charbon ou par l'exposer pendant quelque temps dans le vide, afin de le débarrasser des gaz qu'il contient.

Tous les gaz ne sont point absorbés également par le charbon; ceux qui sont les plus solubles dans l'eau sont aussi les plus absorbables.

La condensation des gaz par le charbon les rend plus aptes à entrer en réaction. On observe qu'une explosion se produit lorsqu'on met en contact avec l'oxygène un morceau de charbon de bois saturé de gaz acide sulfhydrique.

Cette propriété du charbon de bois a permis d'employer ce corps comme désinfectant, et de l'utiliser en médecine pour absorber les gaz qui remplissent le tube digestif dans la tympanite (charbon de Belloc).

Le charbon de bois s'empare aussi des substances colorantes d'origine organique, et même de certaines substances minérales, au nombre desquelles se trouve l'iode.

Noir animal. On prépare le noir animal en calcinant les os en vases clos. Ce charbon contient toujours du phosphate et du carbonate de chaux; mais il suffit de le laver à l'acide chlorhydrique pour le débarrasser de ces impuretés.

Comme le charbon de bois, le noir animal absorbe les gaz et désinfecte, mais à un degré moindre. En revanche, il est beaucoup plus apte à décolorer. Cette propriété a reçu un usage d'une grande importance dans les fabriques et dans les raffineries de sucre.

Noir de fumée. On prépare le noir de fumée en recevant dans une chambre destinée à cet effet la fumée noire que l'on obtient en brûlant des résines ou d'autres substances très-carbonées en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante. Ce charbon n'est pas pur; si on veut le débarrasser d'une matière goudronneuse qu'il contient, il faut le calciner dans un creuset.

Le noir de fumée constitue un charbon, en poussière très-fine, qui sert à faire de l'encre de Chine et d'autres couleurs noires. En pharmacie, on l'emploie à la préparation du caustique noir, qui se compose d'une partie de ce corps et de trois parties d'acide sulfurique concentré. Le noir de fumée n'y entre que pour donner à l'acide sulfurique une consistance pâteuse.

Charbon de sucre. On le prépare en calcinant le sucre. Il est très-spongieux ; mais les parois des vacuoles qu'il contient sont fort compactes et brillantes ; il en résulte que le charbon de sucre n'a que l'apparence d'un corps poreux et qu'il ne jouit pas de propriétés absorbantes. C'est du charbon très-pur.

Charbon des cornues à gaz. Les gaz carburés qui se dégagent dans la préparation du gaz de l'éclairage se décomposent partiellement au contact de la paroi fortement chauffée de la cornue où s'opère la distillation de la houille. Il se dépose sur cette paroi un charbon très-compacte, très-dur, jouissant de l'éclat métallique et bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Ce charbon est employé dans la fabrication de certaines espèces de piles électriques (piles de Bunsen).

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS.

Les combinaisons du carbone avec le chlore, le brome, l'iode et l'hydrogène seront étudiées en chimie organique; nous nous arrêterons seulement ici sur les composés que le carbone forme avec l'oxygène et le soufre.

Oxyde de carbone. — L'oxyde de carbone s'obtient :

1° En brûlant le carbone dans une quantité d'oxygène insuffisante :

$$\underset{\text{Carbone.}}{2C} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO}$$

2° En décomposant l'anhydride carbonique, soit par le carbone, soit par le fer chauffé au rouge :

$$\underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Carbone.}}{C} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO}$$

$$4CO^2 + 3Fe = Fe^3O^4 + 4CO$$

Anhydride carbonique. — Fer. — Oxyde de fer. — Oxyde de carbone.

3° En décomposant par le charbon un oxyde difficilement réductible, comme l'oxyde de zinc :

$$ZnO + C = CO + Zn$$

Oxyde de zinc. — Carbone — Oxyde de carbone. — Zinc.

4° En décomposant l'acide oxalique par les corps avides d'eau, comme l'acide sulfurique concentré. L'oxyde de carbone se trouve alors mêlé avec de l'anhydride carbonique, dont on le débarrasse en lui faisant traverser un flacon plein d'une solution de potasse :

$$C^2H^2O^4 + 2aq = 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)O + CO + CO^2$$

Acide oxalique cristallisé. — Eau. — Oxyde de carbone. — Anhydride carbonique.

5° En chauffant une partie de ferrocyanure jaune de potassium avec 3 parties d'acide sulfurique.

$$Fe(CAz)^6K^4 + 6\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Ferrocyanure jaune de potassium. — Acide sulfurique. — Eau.

$$= \begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\Big\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 3\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 6CO$$

Sulfate de fer. — Sulfate de potasse. — Sulfate d'ammoniaque. — Oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone est un gaz permanent, sans odeur ni saveur, incolore, à peine soluble dans l'eau et d'une densité de 0,96.

Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, en produisant de l'anhydride carbonique. Deux volumes d'oxyde de carbone consomment, pour se transformer en anhydride carbonique un volume d'oxygène, et l'anhydride carbonique produit occupe deux volumes. Si l'on suppose connue la composition du gaz carbonique, on peut en déduire la composition de l'oxyde de carbone. En effet, on connaît le poids de carbone contenu dans un volume donné d'anhydride carbonique. Cette quantité étant la même que celle qui fait partie d'un égal volume d'oxyde de carbone, il suffit de la retrancher du poids total de ce gaz pour connaître le poids de l'oxygène qui se trouve ainsi déterminé par différence.

La tendance qu'a l'oxyde de carbone à absorber l'oxygène en fait un puissant réducteur.

Au soleil, ce gaz se combine au chlore et donne naissance à un oxychlorure (chlorure de carbonyle) $COCl^2$, qui se décompose au contact de l'eau en acide chlorhydrique et anhydride carbonique :

$$COCl^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + CO^2$$

Oxychlorure de carbone. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Anhydride carbonique.

L'oxyde de carbone est un gaz fort vénéneux.

Anhydride carbonique CO^2. L'anhydride carbonique s'obtient :

1° En brûlant le charbon dans un excès d'oxygène :

$$C + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = CO^2$$

Carbone. — Oxygène. — Anhydride carbonique.

2° En décomposant un carbonate par l'acide chlorhydrique. On choisit généralement le carbonate de chaux.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = CO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^2\end{matrix}\right\}$$

Carbonate de chaux. — Acide chlorhydrique. — Anhydride carbonique. — Eau. — Chlorure de calcium.

L'anhydride carbonique est gazeux à la température et sous la pression ordinaire. Il se liquéfie sous une pression de 36 atmosphères. Lorsqu'on projette de l'anhydride carbonique liquide dans l'atmosphère, une partie s'y vaporise instantanément et absorbe pour cela une telle quantité de chaleur qu'une autre partie passe à l'état solide. Pour recueillir cette dernière, on dirige le jet liquide dans une demi-sphère creuse de fer. On peut conserver l'anhydride carbonique solide pendant quelque temps, sans qu'il reprenne l'état gazeux. Pressé entre les doigts, il désorganise la peau à la manière d'un corps chaud. Lorsqu'on le mêle à de l'éther et qu'on place le mélange sous le récipient d'une machine pneumatique où l'on fait le vide, la température s'abaisse jusqu'à 100° au-dessous de 0.

Le gaz carbonique a une densité de 1,529; on peut le transvaser dans l'air à la manière d'un liquide.

L'eau dissout son volume de ce gaz, mais ne se combine pas avec lui pour former un acide; par contre, l'anhydride carbonique se combine directement aux anhydrides basiques pour former des sels.

Il se combine également aux bases ; la production d'un sel est alors accompagnée de celle d'une molécule d'eau :

$$\underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Oxyde de barium anhydre.}}{Ba''O} = \underset{\text{Carbonate de baryte.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'anhydride carbonique perd la moitié de son oxygène lorsqu'on le fait passer sur du fer ou sur du charbon chauffés au rouge. L'étincelle électrique le décompose aussi en oxyde de carbone et oxygène.

Le gaz carbonique ne brûle pas et n'entretient pas la combustion. Il n'entretient pas non plus la respiration, mais il n'est pas à beaucoup près aussi vénéneux que l'oxyde de carbone. En l'injectant dans les diverses cavités du corps on produit l'anesthésie locale.

Lorsqu'on brûle du charbon dans l'oxygène pur de façon à transformer entièrement ce dernier en anhydride carbonique, on observe que le volume gazeux ne varie pas. Si donc, du poids d'un volume donné d'anhydride carbonique on retranche celui d'un égal volume d'oxygène, la différence exprimera le poids du carbone que ce gaz renferme.

M. Dumas préfère opérer de manière à bannir toute appréciation de volume.

Il brûle une quantité connue de carbone pur (diamant) dans un courant de gaz oxygène pur, et il fait ensuite passer les gaz dans des tubes pleins de potasse préalablement pesés et destinés à absorber l'anhydride carbonique. En pesant de nouveau ces tubes après l'opération, on détermine le poids de l'anhydride carbonique formé, et en en retranchant le poids du carbone brûlé, on connaît l'oxygène par différence.

Sulfure de carbone CS^2. Le sulfure de carbone s'obtient en faisant passer du soufre en vapeurs sur du carbone chauffé au rouge. C'est un corps liquide, volatil à 46°, d'une odeur fétide. Il brûle à l'air avec une flamme peu éclairante, en donnant de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux. C'est un excellent dis-

solvant de l'iode, du soufre et du phosphore. Il se combine aux sulfures alcalins (sulfures de potassium ou de sodium), et forme des sulfosels.

$$\underset{\text{Sulfure de carbone.}}{CS^2} + \underset{\text{Sulfure de potassium.}}{K^2S} = \underset{\text{Sulfocarbonate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}CS'' \\ K^2\end{matrix}\right\} S^2}$$

La solution de ces sulfosels alcalins est précipitée par les sels solubles de plomb, avec formation de sulfocarbonate de plomb.

$$\underset{\text{Sulfocarbonate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}CS'' \\ K^2\end{matrix}\right\} S^2} + \underset{\text{Azotate de plomb.}}{\left.\begin{matrix}(AzO^2)^2 \\ Pb''\end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\text{Azotate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2 \\ K\end{matrix}\right\} O\right)} + \underset{\text{Sulfocarbonate de plomb.}}{\left.\begin{matrix}CS'' \\ Pb''\end{matrix}\right\} S^2}$$

Enfin le sulfosel plombique, mis en digestion dans de l'eau que l'on fait traverser par un courant d'acide sulfhydrique, se décompose en sulfure de plomb et en un sulfacide, l'acide sulfocarbonique :

$$\underset{\text{Sulfocarbonate de plomb.}}{\left.\begin{matrix}CS'' \\ Pb''\end{matrix}\right\} S^2} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} S} = \underset{\text{Acide sulfocarbonique.}}{\left.\begin{matrix}CS'' \\ H^2\end{matrix}\right\} S^2} + \underset{\text{Sulfure de plomb.}}{Pb''S}$$

Le sulfure de carbone est utilisé dans les fabriques de caoutchouc. Il sert à ramollir ce corps; ses vapeurs, fort délétères, produisent chez les ouvriers qui les respirent des accidents nerveux graves.

ÉTAIN Sn

Poids atomique = 118. Poids moléculaire inconnu.

L'étain se trouve dans la nature à l'état d'oxyde mêlé de sulfure et d'arséniosulfure. On grille d'abord le minerai au contact de l'air afin de tout transformer en oxyde; puis on le mêle intimement avec du charbon, et on le chauffe. Le charbon se convertit alors en oxyde de carbone, et celui-ci réduit l'oxyde d'étain à l'état d'étain métallique :

$$\underset{\text{Oxyde d'étain.}}{SnO^2} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Étain.}}{Sn}$$

L'étain de Malacca est à peu près pur.

L'étain est d'un blanc d'argent ; il est mou et très-malléable ; il a une constitution cristalline que l'on peut mettre en évidence en attaquant sa surface par un acide. Les cristaux mis à nu donnent lieu au phénomène des anneaux colorés. C'est ainsi que l'on fait le moiré métallique.

L'étain ne peut être pulvérisé directement, mais on l'obtient en poudre en le fondant et l'agitant fortement pendant qu'il se refroidit.

L'étain fond à 228° ; il se conserve indéfiniment à l'air lorsqu'il est froid ; mais il s'oxyde facilement lorsqu'il est fondu, et au rouge il brûle avec une flamme très-éclairante, en donnant naissance à de l'anhydride stannique SnO^2.

Les corps oxydants, tels que l'acide azotique ou l'azotate de potasse, attaquent également l'étain en produisant soit de l'acide métastannique $Sn^5H^{10}O^{15}$, polymère de l'acide stannique SnH^2O^3, soit du stannate de potasse SnK^2O^3.

L'étain s'unit directement au phosphore, au soufre, au chlore, au brome et à l'iode. L'acide chlorhydrique le dissout en dégageant de l'hydrogène et formant du protochlorure d'étain :

$$2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + Sn = \begin{matrix}Sn''\\Cl^2\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Acide chlorhydrique. Étain. Protochlorure d'étain (*). Hydrogène.

Différent en cela de tous les métalloïdes que nous avons étudiés jusqu'ici, l'étain forme avec l'oxygène un oxyde SnO, qui est un véritable anhydride basique, susceptible de se combiner directement aux anhydrides acides et aux acides, avec élimination d'eau, en donnant naissance à des sels. Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants.

1° L'eau les décompose en formant un sous-sel insoluble, tandis qu'une certaine quantité d'acide devenu libre maintient en dissolution une autre partie du sel non décomposé ;

2° La potasse y détermine la formation d'un précipité soluble dans un excès de réactif, mais qui se dépose de nouveau, lorsqu'on expose cette solution dans le vide ;

3° Le chlorure d'or produit dans la solution de ces sels un précipité de couleur pourpre (pourpre de Cassius) ;

(*) La désinence *proto*, placée avant chlorure, n'indique pas, comme le ferait la désinence *mono*, que le composé contient un seul atome de chlore, mais que c'est le moins chloruré de tous les composés que peut former l'étain ; qu'il représente le premier degré de chloruration de l'étain.

4° L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité brun, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et *l'acide chlorhydrique bouillant*, mais insoluble dans l'ammoniaque.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS.

Protochlorure d'étain $SnCl^2$. On obtient ce composé en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique. C'est un corps solide, cristallisé et volatil au rouge sombre.

L'eau le décompose en acide chlorhydrique et oxychlorure d'étain $Sn^2Cl^2\Theta$.

$$\underset{\text{Protochlorure d'étain.}}{2\left(\begin{matrix}Sn''\\Cl^2\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)\Theta} = \underset{\text{Oxychlorure d'étain.}}{Sn^2Cl^2\Theta} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)}$$

La solution de bichlorure d'étain, chauffée en présence de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux, donne lieu à un dépôt jaune de bisulfure d'étain :

$$\underset{\text{Protochlorure d'étain.}}{6\left(\begin{matrix}Sn\\Cl^2\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2S\Theta^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{8\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)}$$

$$= \underset{\text{Bisulfure d'étain.}}{SnS^2} + \underset{\text{Bichlorure d'étain.}}{5\left(\begin{matrix}Sn\\Cl^4\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)}$$

Le protochlorure d'étain est très-avide, soit de chlore, qui le transforme en perchlorure d'étain, soit d'oxygène, qui le transforme en un mélange de perchlorure d'étain et d'acide stannique :

$$\underset{\text{Bichlorure d'étain.}}{2SnCl^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta} = \underset{\text{Acide stannique.}}{\begin{matrix}(Sn\Theta)''\\H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2} + \underset{\text{Perchlorure d'étain.}}{SnCl^4}$$

Perchlorure d'étain. On prépare ce corps en faisant passer un courant de chlore en excès sur de l'étain légèrement chauffé. C'est un liquide fumant, qui peut former avec l'eau un hydrate cristallisable $SnCl^4$,5aq.

Les bases le décomposent en stannate et chlorure métallique :

$$\left.\begin{matrix}Sn^{iv}\\ Cl^4\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Perchlorure d'étain. — Potasse.

$$= \left.\begin{matrix}(Sn\Theta'')\\ K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Stannate de potasse. — Chlorure de potassium. — Eau.

L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité jaune de sulfure d'étain, soluble dans l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique bouillant.

Le chlorure d'or ne le précipite pas.

Bromures d'étain. Le protobromure d'étain se prépare comme le protochlorure et jouit de propriétés analogues. Il en est de même du perbromure.

Iodures d'étain. On prépare le proto-iodure d'étain par la combinaison directe d'un atome d'étain et de deux atomes d'iode. Ses propriétés sont analogues à celles du protochlorure et du protobromure. Le periodure s'obtient aussi par synthèse directe et a des caractères semblables à ceux de ses congénères.

Fluorures d'étain. On connaît deux fluorures d'étain, un protofluorure $SnFl^2$ et un bifluorure $SnFl^4$. On les obtient en traitant soit le protoxyde d'étain, soit l'anhydride stannique par l'acide fluorhydrique :

$$Sn\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Fl\end{matrix}\right\}\right) = SnFl^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Protoxyde d'étain. — Acide fluorhydrique. — Protofluorure d'étain. — Eau.

$$Sn\Theta^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\ Fl\end{matrix}\right\}\right) = SnFl^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Anhydride stannique. — Acide fluorhydrique. — Perfluorure d'étain. — Eau.

Protoxyde d'étain. Lorsqu'on précipite du protochlorure d'étain par la potasse, on obtient de l'hydrate d'étain au minimum $\left.\begin{matrix}Sn''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Ce corps est blanc et insoluble dans l'eau. Il peut jouer le rôle de base, c'est-à-dire faire la double décomposition avec les acides; ou le rôle d'acide, c'est-à-dire faire la double décomposition avec les bases :

$$\left.\begin{matrix}Sn''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\Sn''\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Hydrate d'étain au minimum. — Acide sulfurique. — Sulfate d'étain. — Eau.

$$\left.\begin{matrix}Sn''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Sn''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Hydrate d'étain au minimum. — Potasse. — Stannite de potasse. — Eau.

La solution aqueuse de stannite de potasse, abandonnée dans le vide, dépose des cristaux noirs d'oxyde d'étain anhydre qui décrépitent quand on les chauffe et se transforment en petites lames couleur olive. La même solution, soumise à l'action de la chaleur, se transforme en stannate de potasse et en étain qui se précipite :

$$2\left(\left.\begin{matrix}Sn''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}(Sn\Theta)''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + Sn$$

Stannite de potasse. — Eau. — Stannate de potasse. — Potasse. — Étain.

L'hydrate d'étain au minimum, bouilli avec un excès d'ammoniaque, perd de l'eau, et il reste du protoxyde d'étain anhydre de couleur olive :

$$\left.\begin{matrix}Sn''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = Sn\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Hydrate d'étain. au minimum. — Protoxyde d'étain anhydre. — Eau.

Lorsqu'on précipite le protochlorure d'étain par un excès d'ammoniaque, que l'on fait bouillir pendant un moment, et que l'on dessèche la masse sans séparer le chlorhydrate d'ammoniaque formé, on obtient du protoxyde d'étain d'un beau rouge. Cet oxyde prend une couleur olive lorsqu'on le frotte avec un corps dur.

Le protoxyde d'étain est donc polymorphe, et des trois formes qu'il peut affecter la plus stable est celle qui présente une couleur olive.

Anhydride stannique $Sn\Theta^2$ (*Acides stannique et métastannique*). L'anhydride stannique prend naissance lorsqu'on calcine fortement les acides stannique et métastannique. Il constitue une masse blanche, insoluble dans l'eau et susceptible de donner des stannates lorsqu'on la chauffe avec un excès de potasse ou de soude.

Acide stannique $\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Cet acide n'est autre que le pre-

mier anhydride de l'acide inconnu $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$. Il s'obtient en précipitant les stannates par l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Stannate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide stannique.}}{\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

C'est un corps blanc, gélatineux, soluble dans les acides azotique et sulfurique étendus.

Sous l'influence d'une légère chaleur, il se transforme en son polymère, l'acide métastannique :

$$\underset{\text{Acide stannique.}}{5\left(\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)} = \underset{\text{Acide métastannique.}}{\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)^5\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}}$$

Au rouge, il perd son eau et se transforme en anhydride stannique.

Il se combine aux bases en donnant des sels dont la formule est :

$$\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)''\\MH\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Acide métastannique $\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)^5\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$. C'est le premier anhydride de l'acide pentastannique inconnu $\left.\begin{matrix}Sn^5\\H^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$.

On l'obtient en chauffant l'étain avec de l'acide azotique :

$$\underset{\text{Étain.}}{15Sn} + \underset{\text{Eau.}}{5\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Acide azotique.}}{20\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

$$= \underset{\text{Acide métastannique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}(Sn\Theta)''^5\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}\right)} + \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{20Az\Theta}$$

L'acide métastannique est un corps blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, ainsi que dans les acides azotique et sulfurique étendus; il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique concentré. L'eau ne le précipite pas de ces solutions.

L'acide métastannique est insoluble dans l'ammoniaque lorsqu'il a été préparé au moyen de l'acide azotique. Mais si on le précipite de la solution d'un de ses sels au moyen d'un acide, il se dissout très bien dans cet alcali.

Il forme avec les bases des sels qui ont pour formule : $\left.\begin{matrix}(SnO)^5\\H^8\\M^2\end{matrix}\right\}O^{10}$. Chauffés avec un excès de base, ces sels se transforment en stannates.

Sulfures d'étain. Il existe deux sulfures d'étain : un protosulfure, SnS, et un bisulfure, SnS^2.

Tous deux peuvent s'obtenir en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans les chlorures correspondants :

$$\underset{\text{Perchlorure d'étain.}}{\left.\begin{matrix}Sn^{iv}\\Cl^4\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} = \underset{\text{Bisulfure d'étain.}}{Sn^{iv}S^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$\underset{\text{Protochlorure d'étain.}}{\left.\begin{matrix}Sn\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Bisulfure d'étain.}}{SnS} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

On peut aussi préparer le bisulfure d'étain en chauffant un mélange de 12 parties d'étain amalgamé avec 6 parties de mercure, de 7 parties de soufre et de 6 parties de chlorure d'ammonium, jusqu'à évaporation complète du mercure et du chlorure d'ammonium.

Ainsi préparé, le bisulfure d'étain prend le nom d'or mussif. Les deux sulfures d'étain peuvent s'unir aux sulfures alcalins en produisant des sulfosels.

ZIRCONIUM, TITANE, THORIUM.

Ces corps sont trop rares et trop peu importants pour être étudiés en détail dans cet ouvrage. Leurs propriétés les placent à côté des métalloïdes précédents.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES TÉTRATOMIQUES.

Les corps simples de cette famille étant tétratomiques, doivent pouvoir se combiner au plus avec quatre radicaux monoatomiques en formant des composés qui répondent à la formule $R^{iv}X^4$. De plus, comme les radicaux polyatomiques ont la faculté de s'accumuler dans les molécules, les corps simples de cette famille peuvent former avec les radicaux monoatomiques un nombre indéfini de

composés contenant une quantité de ces derniers inférieure à quatre atomes pour un du corps tétratomique.

Représentons, par exemple, avec M. Kékulé, un atome tétratomique par la figure et un atome monoatomique par la figure ⊙, nous pourrons concevoir :

1° Qu'un atome tétratomique soit saturé par quatre atomes monoatomiques

2° Que deux atomes tétratomiques soient saturés par six atomes monoatomiques, les deux atomes tétratomiques se saturant en partie eux-mêmes

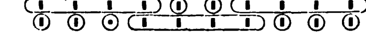
3° Que trois atomes tétratomiques soient saturés par huit atomes monoatomiques

En un mot, qu'un groupe formé par un nombre quelconque d'atomes monoatomiques, exige pour sa saturation un nombre d'atomes monoatomiques égal au double du nombre d'atomes tétratomiques, + 2. Ainsi, en désignant par R, le radical tétratomique et par X le radical monoatomique, on aura pour tous les composés saturés possibles entre ces deux radicaux la formule générale R^nX^{2n+2} sans qu'on puisse fixer jusqu'à aujourd'hui quelles sont les limites des valeurs de n (*).

Comme tout corps saturé peut perdre une partie de ses éléments en donnant naissance à des molécules incomplètes, on conçoit, en outre, que chacun des composés correspondant à la formule générale qui précède puisse perdre successivement 1, 2, 3, 4, 5.....n molécules de l'élément monoatomique, en donnant naissance à de nouveaux composés non saturés. (Ces nouveaux corps ont été nommés anhydrogénides par M. Lourenço, lorsque l'élément monoatomique qu'ils ont perdu est l'hydrogène.)

Entre le carbone et l'hydrogène, par exemple, tous les composés qui suivent sont théoriquement possibles.

(*) Pour qu'un corps puisse exister, en effet, il ne suffit pas que les atomes qui le constituent possèdent le nombre de centres d'attraction sans lesquels le groupement serait impossible; il faut encore des forces électives qui puissent déterminer la stabilité du groupement. Si, par exemple, trois atomes tétratomiques et huit atomes monoatomiques avaient moins de tendance à former une molécule unique de la forme



qu'à former trois molécules de la forme , et , il est évident que le groupement $R^{vi\,3}R'^{8}$ ne se produirait jamais.

COMPOSÉS SATURÉS.	COMPOSÉS NON SATURÉS.				
$C\ H^4$	$C\ H^2$	. . .	. . .	. . .	. . . . .
$C^2\ H^6$	$C^2\ H^4$	$C^2\ H^2$	. . .	. . .	. . . . .
$C^3\ H^8$	$C^3\ H^6$	$C^3\ H^4$	$C^3\ H^2$	. . .	. . . . .
$C^4\ H^{10}$	$C^4\ H^8$	$C^4\ H^6$	$C^4\ H^4$	$C^4\ H^2$	. . . . .
$C^5\ H^{12}$	$C^5\ H^{10}$	$C^5\ H^8$	$C^5\ H^6$	$C^5\ H^4$	$C^5\ H^{4-2m}$
$C^6\ H^{14}$	$C^6\ H^{12}$	$C^6\ H^{10}$	$C^6\ H^8$	$C^6\ H^6$	$C^6\ H^{6-2m}$
$C^7\ H^{16}$	$C^7\ H^{14}$	$C^7\ H^{12}$	$C^7\ H^{10}$	$C^7\ H^8$	$C^7\ H^{8-2m}$
$C^8\ H^{18}$	$C^8\ H^{16}$	$C^8\ H^{14}$	$C^8\ H^{12}$	$C^8\ H^{10}$	$C^8\ H^{10-2m}$
$C^9\ H^{20}$	$C^9\ H^{18}$	$C^9\ H^{16}$	$C^9\ H^{14}$	$C^9\ H^{12}$	$C^9\ H^{12-2m}$
$C^{10}H^{22}$	$C^{10}H^{20}$	$C^{10}H^{18}$	$C^{10}H^{16}$	$C^{10}H^{14}$	$C^{10}H^{14-2m}$
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . .
C^nH^{2n+2}	C^nH^{2n}	C^nH^{2n-2}	C^nH^{2n-4}	C^nH^{2n-6}	$C^nH^{2n-6-2m}$

On conçoit également une série de composés analogues, entre le carbone et les radicaux monoatomiques simples ou composés, autres que l'hydrogène; et des séries semblables dans lesquelles, au lieu de carbone, figureraient les autres métalloïdes tétratomiques, c'est-à-dire, le silicium, le zirconium, l'étain et le titane.

En fait, cette série n'est connue un peu complétement que pour le carbone, dont on peut préparer la plupart des combinaisons hydrogénées inscrites sur la table qui précède, ainsi que les composés chlorés, et les composés bromés correspondants.

Pour le silicium, on connaît seulement l'hydrogène silicié SiH^4, et les chlorure, bromure et fluorure de silicium :

$$SiCl^4, SiBr^4 \text{ et } SiFl^4.$$

Avec l'étain on n'a pu préparer jusqu'ici aucun composé hydrogéné non plus qu'avec le zirconium et le titane. On connaît les chlorures, bromures et fluorures d'étain, $SnCl^2, SnCl^4$; $SnBr^2, SnBr^4$; et $SnFl^2, SnFl^4$; on connaît aussi un chlorure de zirconium $ZrCl^4$; les deux chlorures saturés de titane, $TiCl^4$ et Ti^2Cl^6 et le fluorure du même corps $TiFl^4$.

Tous les métalloïdes de cette famille peuvent s'unir aux métal-

loïdes diatomiques. Chacun d'eux forme deux oxydes et deux sulfures, qui répondent aux formules, $R^{iv} X''$ et $R^{iv} X''^2$. Toutefois le protoxyde de silicium n'est pas connu avec certitude et l'on ne connaît pas du tout le protoxyde de zirconium, et les protosulfures de carbone et de titane. En revanche, on a préparé un sesquioxyde de titane, Ti^2O^3 correspondant au chlorure, Ti^2Cl^6.

Les sulfures de ces corps peuvent tous donner naissance à des sulfosels en se combinant aux sulfures alcalins.

Les bioxydes sont tous des anhydrides acides, ceux de zirconium et de thorium peuvent toutefois jouer le rôle d'anhydride basique. Quant aux protoxydes, ils remplissent, tantôt la fonction d'anhydride basique, tantôt la fonction d'anhydride basique et d'anhydride acide en même temps, tantôt enfin, ils ne remplissent ni l'une ni l'autre de ces fonctions.

CINQUIÈME FAMILLE (MÉTALLOÏDES PENTATOMIQUES).

AZOTE $\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 14. Poids moléculaire = 28.

L'azote constitue les 4/5 environ de l'air atmosphérique; on le prépare :

1° En abandonnant du phosphore à la température ordinaire dans une cloche pleine d'air, jusqu'à ce que le volume gazeux ne diminue plus, ce qui indique que tout l'oxygène est absorbé.

2° En faisant brûler du phosphore sous une cloche pleine d'air et placée sur une cuve à eau; l'anhydride phosphorique qui prend naissance aux dépens de l'oxygène de l'air se dissout dans l'eau à l'état d'acide métaphosphorique, et il reste dans la cloche de l'azote à peu près pur.

3° En faisant passer un courant d'air un peu lent à travers un tube chauffé au rouge sombre et plein de tournure de cuivre; l'oxygène se fixe sur le métal et le gaz qui sort de l'appareil est de l'azote pur que l'on peut recueillir dès que l'air qui remplit le tube de dégagement a été expulsé.

4° En faisant agir le chlore sur l'ammoniaque en solution aqueuse :

$$8AzH^3 + 3\begin{pmatrix}Cl \\ Cl\end{pmatrix} = 6AzH^4Cl + \left.\begin{matrix}Az \\ Az\end{matrix}\right\}$$

Ammoniaque. Chlore. Chlorure d'ammonium. Azote.

On opère généralement en faisant passer un courant de chlore gazeux dans un flacon de Woulf à trois tubulures à moitié rempli d'ammoniaque, et en recueillant le gaz qui sort du flacon. On doit avoir grand soin de maintenir l'ammoniaque toujours en grand excès ; sinon la réaction du chlore sur le chlorure d'ammonium donnerait naissance à du chlorure d'azote, corps très-détonant qui pourrait occasionner des accidents très-graves.

5° En faisant bouillir une solution d'azotite d'ammonium ; il se produit de l'eau et de l'azote libre :

$$\left.\begin{matrix}AzO \\ AzH^4\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Az \\ Az\end{matrix}\right\}$$

Azotite d'ammonium. Eau. Azote.

L'azote est un gaz permanent, incolore, inodore et insipide. Sa densité est de 0,972 ; l'eau n'en dissout que les $\frac{25}{100}$ de son volume.

L'azote ni ne brûle ni n'entretient la combustion. Les animaux et les plantes y meurent, bien que ce gaz ne soit pas vénéneux, et seulement parce qu'ils y sont privés d'oxygène.

L'azote ne se combine directement à l'oxygène que lorsque ce dernier corps a été préalablement transformé en ozone, soit à l'aide de l'étincelle électrique, soit par tout autre moyen. Encore la présence d'une base puissante paraît-elle nécessaire pour que la combinaison se fasse.

L'azote se combine directement au bore et au titane à la chaleur rouge.

Il se combine également au rouge avec le carbone, lorsque ce corps a été préalablement mêlé à du carbonate de potasse ou de soude. Il se forme dans ce cas un composé qui a pour formule $CAzK$, *le cyanure de potassium.*

L'hydrogène ne se combine à l'azote qu'indirectement.

Dans certaines mines il se produit de l'azote pur par suite de l'oxydation du sulfure de fer et du sulfure de cuivre qui s'y trouvent.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS.

Ammoniaque AzH^3. Lorsqu'on calcine les matières organiques azotées ou qu'on les abandonne à la putréfaction; ou d'une manière plus générale, toutes les fois que l'azote et l'hydrogène se rencontrent à l'état naissant en présence d'un acide, il se produit des sels qui répondent à la formule AzH^4R, R étant un genre salin quelconque. Ces sels distillés en présence d'une base mettent en liberté de l'ammoniaque à l'état de gaz :

$$\underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2AzH^4Cl} + \underset{\text{Hydrate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)}$$

On fait traverser par le gaz un tube plein de potasse caustique en fragments qui absorbe l'eau formée dans la réaction précédente, et on le recueille ensuite dans une cloche placée sur la cuve à mercure.

L'ammoniaque est gazeuse à la température et sous la pression ordinaire, mais un froid considérable, ou une forte pression la liquéfient; on peut même l'obtenir sous forme d'une substance solide, blanche, translucide et fusible à — 75°.

A l'état gazeux, l'ammoniaque est incolore et d'une odeur piquante, sa densité est de 0,591. L'eau en dissout environ 500 fois son volume.

A la température du rouge sombre, ou sous l'influence d'une série très-nombreuse d'étincelles électriques, le gaz ammoniac se décompose en ses éléments; on observe, dans ce cas, que le volume gazeux augmente de moitié.

Le gaz ammoniac éteint les corps en combustion. Il ne brûle pas à l'air, mais il brûle dans l'oxygène pur en donnant naissance à de l'eau et à de l'azote libre; si l'on dirige un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène sur une éponge de platine, il se produit de l'eau et de l'acide azotique :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Le chlore et le brome réagissent sur l'ammoniaque en donnant des acides chlorhydrique ou bromhydrique et de l'azote libre. Avec l'iode on obtient un composé détonant.

Le soufre réagit à une haute température sur l'ammoniaque et produit du sulfhydrate d'ammonium et de l'azote libre :

$$10AzH^3 + 3\left(\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}\right) = 6\left(\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\Big\} S\right) + 2\left(\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\Big\}\right)$$

Ammoniaque. Soufre. Sulfhydrate d'ammonium. Azote.

Au rouge, le charbon transforme l'ammoniaque en cyanure d'ammonium :

$$2AzH^3 + C = AzH^4CAz + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Ammoniaque. Carbone. Cyanure d'ammonium. Hydrogène.

Les métaux alcalins, chauffés dans un courant de gaz ammoniac, se substituent à un atome de l'hydrogène que renferme ce corps et donnent des composés connus sous le nom d'amidures :

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Bigg\} Az\right) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\Bigg\} Az\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Ammoniaque. Potassium. Amidure de potassium. Hydrogène.

Sous l'influence d'une plus forte chaleur, ces produits se dédoublent en ammoniaque ordinaire et azoture trimétallique :

$$3\left(\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\Bigg\} Az\right) = \left(\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\Bigg\} Az\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Bigg\} Az\right)$$

Amidure de potassium. Azoture de potassium. Ammoniaque.

Enfin à une température encore plus élevée, ces azotures se scindent en métal et azote libre :

$$2K^3Az = 3\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\Big\}$$

Azoture de potassium. Potassium. Azote.

Le gaz ammoniac bleuit la teinture de tournesol rougie et se combine directement aux acides en formant des sels. Cette propriété tient à la pentatomicité de l'azote, qui tend à se saturer en formant des composés du type AzX^5. Le gaz ammoniac se combine également aux anhydrides acides. Mais les produits engendrés de la sorte ne

jouissent d'aucune des propriétés qui caractérisent les sels. (Voyez *Amides*.)

Les sels ammoniacaux présentent les plus grandes analogies, soit dans leurs formes cristallines, soit dans leurs réactions, avec les sels alcalins. On peut faire ressortir ces analogies en admettant dans ces sels le groupe AzH^4 (ammonium), qui fonctionne comme un radical composé monoatomique électropositif. Toutes les objections que l'on a faites à cette hypothèse ont perdu leur valeur devant la théorie de l'atomicité des éléments.

Si l'on décompose le sel ammoniac par la pile en présence du mercure, en faisant plonger l'électrode négatif dans ce liquide, on voit le mercure se boursoufler considérablement. Soumet-on à la distillation la masse pâteuse qui se forme, elle se décompose en mercure, ammoniaque et hydrogène. On remarque, de plus, que pour une molécule d'ammoniaque qui devient libre, il se dégage un atome d'hydrogène. La pile décompose donc le chlorure d'ammonium AzH^4,Cl en chlore et ammonium (AzH^4), comme elle décompose le chlorure de sodium en chlore et en sodium, et si l'ammonium ne reste pas isolé lorsqu'on évapore le mercure, c'est uniquement parce qu'il est instable à l'état de liberté.

On peut encore obtenir le composé mercuriel précédent en décomposant le chlorure d'ammonium par l'amalgame de potassium ou de sodium, le métal alcalin déplace alors directement l'ammonium. Ce composé mercuriel doit donc être considéré comme un amalgame d'ammonium.

La solution aqueuse d'ammoniaque est très-employée; on l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans un appareil de Woulf. Elle a reçu le nom d'ammoniaque liquide. Lorsqu'on la chauffe, le gaz qu'elle renferme se dégage en totalité.

En médecine, on emploie l'ammoniaque liquide pour produire des vésications rapides; on l'administre également à l'intérieur contre l'ivresse, à la dose de quelques gouttes. On l'a conseillée contre le croup.

L'acétate d'ammonium (esprit de Mindérérus) réussit très-bien comme excitant et comme emménagogue.

Chlorure, Bromure et Iodure d'azote. Lorsqu'on fait agir les sels ammoniacaux en solution aqueuse sur le chlore, il se forme un liquide dont la composition répond à la formule $AzCl^3$.

Ce liquide peut réagir sur le bromure de potassium en produisant un bromure d'azote $AzBr^3$.

L'iode libre réagit aussi sur l'ammoniaque en donnant un produit azoté. Ce produit paraît avoir une constitution variable, suivant son mode de préparation. Suivant M. Stahlschmidt, le composé obtenu par l'action d'une solution alcoolique d'iode sur l'ammoniaque aqueuse aurait pour formule AzI^3, et celui qu'on obtient en traitant une solution alcoolique d'iode par une solution alcoolique d'ammoniaque répondrait à la formule AzI^2H.

Le chlorure, le bromure et les iodures d'azote sont des corps extrêmement détonants, qu'il est dangereux de manier.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

Les composés oxygénés de l'azote sont :

Le protoxyde d'azote, $Az^2\Theta$;

Le bioxyde d'azote, $Az\Theta$;

L'anhydride azoteux, $Az^2\Theta^3$, et les azotites qui lui correspondent, $AzM\Theta^2$;

L'hypoazotide, $Az\Theta^2$;

L'anhydride azotique, $Az^2\Theta^5$, et les azotates qui lui correspondent, $AzM\Theta^3$.

Protoxyde d'azote $Az^2\Theta$. On l'obtient :

1° En chauffant l'azotate d'ammoniaque desséché dans une petite cornue de verre :

$$\underset{\text{Azotate d'ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{Az^2\Theta}$$

2° En chauffant un nitrosulfate ;

$$\underset{\text{Nitrosulfate de potasse.}}{SAz^2K^2\Theta^5} = \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{Az^2\Theta}$$

3° En abandonnant pendant quelque temps en présence de l'eau un mélange d'anhydride sulfureux et de bioxyde d'azote, et absorbant ensuite l'excès d'anhydride sulfureux par la potasse.

$$\underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{S\Theta^2} + \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{2Az\Theta} + \underset{\text{Eau.}}{H^2\Theta} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{Az^2\Theta}$$

4° En laissant séjourner le bioxyde d'azote sur de la limaille de fer humide, le fer absorbe la moitié de l'oxygène du bioxyde d'azote, qui se transforme ainsi en protoxyde :

$$\underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{4AzO} = \underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{2Az^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore et d'une saveur légèrement sucrée. L'eau en dissout les $\frac{4}{5}$ de son volume. Sa densité est de 1,527.

Le protoxyde d'azote se liquéfie à 0° sous la pression de 30 atmosphères; à l'état liquide, il est très-mobile, bout à — 88° et donne des cristaux volumineux lorsqu'on l'évapore dans le vide. Il produit en s'évaporant un froid tel que l'alcool en contact avec lui devient assez visqueux pour ne point s'écouler lorsqu'on retourne le vase qui le contient.

Le protoxyde d'azote est peu stable, il abandonne facilement son oxygène aux corps combustibles. Aussi la combustion des matières organiques, du soufre, du phosphore, de l'hydrogène, s'opère-t-elle dans ce gaz ; elle y est même plus active que dans l'air, par suite de la plus grande proportion d'oxygène qu'il renferme. Un morceau de charbon brûle en tournoyant à la surface du protoxyde d'azote liquide.

Le protoxyde d'azote produit, lorsqu'on le respire, une espèce d'ivresse. Les premières personnes qui firent cette expérience, ayant éprouvé des accès de rire spasmodique, donnèrent à ce corps le nom de gaz hilarant.

On peut analyser ce gaz en en chauffant un volume connu dans une cloche courbe avec un globule de sodium. Le métal s'empare de l'oxygène et il reste un volume d'azote égal au volume de protoxyde employé :

Or, si de la densité du protoxyde d'azote. .	1,527
on retranche la densité de l'azote.	0,977
il reste. . .	0,550

Qui se rapproche beaucoup de la demi-densité de l'oxygène ; deux volumes de protoxyde d'azote contiennent donc deux volumes d'azote et un volume d'oxygène unis avec condensation de $\frac{1}{3}$.

Bioxyde d'azote AzO. On peut préparer ce corps :

1° En faisant agir l'acide azotique sur le cuivre, dans un flacon à deux tubulures analogue à celui qui sert à préparer l'hydrogène :

$$8\left(\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 3Cu''$$

Acide azotique. Cuivre.

$$= 3\left(\begin{matrix}Cu''\\(AzO^2)^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2AzO$$

Azotate de cuivre. Eau. Bioxyde d'azote.

2° En faisant agir un acide étendu sur un azotite. L'acide azoteux qui tend à se former se scinde, au contact de l'eau, en acide azotique et bioxyde d'azote. L'eau paraît agir là par sa seule présence :

$$3AzHO^2 = 2AzO + AzHO^3 + H^2O$$

Acide azoteux. Bioxyde d'azote. Acide azotique. Eau.

3° En chauffant un mélange de protochlorure de fer, d'acide chlorhydrique et d'azotate de potasse :

$$6\left(\begin{matrix}Fe''\\Cl^2\end{matrix}\Big\}\right) + 8\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 2\left(\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Protochlorure de fer. Acide chlorhydrique. Azotate de potasse.

$$= 3\left(\begin{matrix}Fe^2\\Cl^6\end{matrix}\Big\}\right) + 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2AzO$$

Perchlorure de fer. Chlorure de potassium. Eau. Bioxyde d'azote.

Le bioxyde d'azote est un gaz permanent, incolore; sa densité est de 1,039 : il se dissout dans 20 fois son volume d'eau.

Le bioxyde d'azote ne jouit ni de la propriété de produire un acide lorsqu'on le met en contact avec l'eau, ni de la propriété de donner des sels au contact des bases, ce n'est donc pas un anhydride acide.

Ce gaz se combine directement à l'oxygène de l'air en produisant des vapeurs rutilantes d'hypoazotide :

$$2AzO + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2AzO^2$$

Bioxyde d'azote. Oxygène. Hypoazotide.

Si la quantité d'oxygène que l'on fait intervenir n'est que de 1 volume pour 4 volumes de bioxyde d'azote, il ne se produit plus de l'hypoazotide, mais bien de l'anhydride azoteux :

$$4AzO + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2Az^2O^3$$

Bioxyde d'azote. Oxygène. Anhydride azoteux.

Le bioxyde d'azote se décompose à la chaleur rouge en hypoazotide et azote libre :

$$\underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{4AzO} = \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Hypoazotide.}}{2AzO^2}$$

Il se dissout dans une solution de protosulfate de fer. Cette solution qui est d'un vert clair, passe alors au rouge brun qui se fonce de plus en plus à mesure que l'absorption fait des progrès ; si l'on y verse ensuite de la potasse et qu'on chauffe, il se développe de l'ammoniaque et le protoxyde de fer passe à l'état de sesquioxyde.

Les solutions de manganate et de permanganate de potasse absorbent aussi le bioxyde d'azote.

Quoique plus riche en oxygène que le protoxyde, le bioxyde d'azote doit à sa plus grande stabilité d'entretenir moins bien la combustion que le premier de ces gaz. Toutefois les corps très-avides d'oxygène, comme le phosphore ou le charbon, y brûlent avec un vif éclat, lorsqu'on les y plonge préalablement enflammés.

On analyse le bioxyde d'azote par le même procédé que le protoxyde. On trouve ainsi, que 2 volumes de ce gaz renferment volumes égaux d'azote et d'oxygène unis sans condensation.

Anhydride azoteux Az^2O^3 et **azotites**, $AzMO^2$. On prépare l'anhydride azoteux :

1° En faisant arriver dans un récipient refroidi un mélange de 4 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène :

2° En décomposant l'hypoazotide par l'eau à une basse température :

$$\underset{\text{Hypoazotide.}}{4AzO^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide Azotique.}}{2AzHO^3} + \underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3}$$

L'anhydride azoteux constitue un liquide bleu très-mobile et très-instable, bouillant vers 0°.

En présence de l'eau et à la température ordinaire, il se décompose en bioxyde d'azote et acide azotique, selon l'équation :

$$\underset{\text{Anhydride azoteux.}}{3Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{4AzO} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzHO^3}$$

On obtient des azotites en chauffant les azotates. Les azotites de

potasse et de soude s'obtiennent surtout facilement par ce moyen. Ce sont des sels très-bien définis.

L'azotite d'ammonium se décompose par la plus faible chaleur en eau et en azote libre. L'analyse de l'anhydride azoteux n'a pu être faite directement, la composition de ce corps se déduit de celle des azotites.

Hypoazotide, AzO^2. L'hypoazotide s'obtient :

1° En faisant passer un mélange de 2 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène dans un récipient fortement refroidi.

2° En décomposant l'azotate de plomb absolument sec par la chaleur, et recevant les produits de décomposition dans un récipient refroidi :

$$2\left[Pb''\left\{\begin{matrix}OAzO^2\\OAzO^2\end{matrix}\right.\right] = 2PbO + 4AzO^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Azotate de plomb. — Oxyde de plomb. — Hypoazotide. — Oxygène.

L'hypoazotide est solide au-dessous de 9°, au-dessus il affecte l'état liquide jusqu'à 22°, température à laquelle il entre en ébullition. Entre 0 et 22 degrés, la couleur de l'hypoazotide qui était jaune fauve, se fonce de plus en plus; sa vapeur est d'un rouge brun très-intense. La densité de cette vapeur est de 1,72.

L'hypoazotide rougit le papier de tournesol, mais cette action ne lui appartient pas; elle est le résultat de sa décomposition par les bases que contient la teinture de tournesol.

Les bases et les anhydrides basiques transforment l'hypoazotide en un mélange d'azotate et d'azotite.

$$2AzO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}AzO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hypoazotide. — Hydrate de potasse. — Azotite de potasse. — Azotate de potasse. — Eau.

L'eau le décompose également en acide azotique et anhydride azoteux. Seulement nous avons vu qu'à cause de l'instabilité de ce dernier corps, il se produit à la température ordinaire de l'acide azotique et du bioxyde d'azote. L'équation définitive est la suivante :

$$3AzO^2 + H^2O = 2AzHO^3 + AzO$$

Hypoazotide. — Eau. — Acide azotique. — Bioxyde d'azote.

Toutefois, il faut remarquer que la production de bioxyde d'azote étant consécutive à celle de l'anhydride azoteux, il faudrait doubler tous les termes de l'équation précédente.

On peut analyser l'hypoazotide en pesant une certaine quantité de

cette substance, la réduisant en vapeurs et faisant passer ces vapeurs sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge. L'oxygène se fixe sur le métal, et l'azote devenu libre est recueilli dans une éprouvette graduée, où on le mesure; l'oxygène est dosé par différence.

Anhydride azotique, $\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O$. L'anhydride azotique, inconnu pendant longtemps, a été obtenu par M. Deville. Ce chimiste l'a préparé en faisant passer un courant de chlore absolument sec sur de l'azotate d'argent également desséché et porté à la température de 95°. C'est un corps solide, cristallisé en prismes du troisième système, fusible à 30° et volatil à 47°.

L'anhydride azotique est un corps fort instable. En présence de l'eau il fait la double décomposition et se transforme en acide azotique :

$$\underset{\text{Anhydride azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

On l'analyse en en réduisant un poids connu en vapeurs et le faisant passer sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge, qui retient l'oxygène. On recueille l'azote que l'on dose par une mesure de volume.

Acide azotique, $\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$. Lorsqu'on soumet un mélange d'oxygène et d'azote à l'action d'une série considérable d'étincelles électriques en présence d'une solution d'hydrate de potassium, l'oxygène s'ozonise et réagit sur l'azote et la potasse en donnant naissance à de l'azotate de potassium.

Ces azotates se forment encore toutes les fois que les matières organiques se décomposent à l'air, à la température de 20° ou 30°, en présence de l'eau et des carbonates alcalins. Enfin, au Pérou, il existe des gisements considérables d'azotate de soude.

On obtient l'acide azotique en distillant ces sels avec une quantité d'acide sulfurique suffisante pour transformer leur métal en sulfate acide :

$$\underset{\text{Azotate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Sulfate acide de sodium.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Na\\H\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Si l'on employait la moitié moins d'acide sulfurique, la réaction aurait encore lieu, mais il faudrait chauffer davantage, et une partie de l'acide azotique se décomposerait.

En dernier lieu, on purifie l'acide azotique en le distillant sur de l'azotate de plomb qui retient l'aoide sulfurique entraîné dans la première opération, et en ne recueillant pas les premiers produits qui renferment de l'hypoazotide.

L'acide azotique normal ainsi obtenu est un liquide incolore, odorant, très-corrosif, qui colore la peau en jaune en la détruisant ; sa densité est de 1,552 à 20°. Il bout à 86° et se congèle à — 49°.

A la lumière, cet acide se décompose en hypoazotide, qui le colore en jaune, oxygène et eau. Cette eau se combine à l'acide non décomposé et en augmente la stabilité.

Une décomposition semblable s'observe lorsqu'on distille l'acide azotique. Il commence à bouillir à 86°, mais à mesure qu'il bout il se décompose en partie et l'eau formée se combine à la portion non décomposée dont elle élève le point d'ébullition. La température monte ainsi graduellement jusqu'à 123°, où elle se fixe ; le liquide qui passe alors répond à la formule $(AzHO^3)^2 + 3aq$. C'est un hydrate défini beaucoup plus stable que l'acide normal et qui constitue l'acide azotique ordinaire du commerce.

A l'exception de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'azote, tous les métalloïdes décomposent l'acide azotique en s'emparant d'une partie de son oxygène. Il se forme alors soit un acide dérivé du métalloïde employé, soit, dans quelques cas rares, un oxyde basique qui produit un sel au contact de l'excès d'acide azotique, comme cela a lieu avec le bismuth et le zirconium.

L'acide azotique attaque tous les métaux à l'exception de l'or, du platine, de l'iridium, du rhodium et du ruthénium. Les métaux s'emparent d'une partie de son oxygène et se transforment en oxydes basiques, lesquels, en présence de l'acide indécomposé, donnent des azotates métalliques.

Dans toutes ces réactions, il se dégage du bioxyde d'azote, mais en réalité c'est de l'acide azoteux qui prend d'abord naissance et qui se décompose ultérieurement au contact de l'eau en acide azotique et bioxyde d'azote.

Un fait remarquable, c'est que l'acide normal agit moins facilement sur les métaux que l'hydrate $(AzHO^3)^2 + 3aq$. Cela paraît tenir à ce que l'acide azoteux qui se produit dans la réaction ne trouve

pas assez d'eau pour se décomposer, lorsqu'on opère avec l'acide normal.

Dans toutes les réactions dont il vient d'être question, il y a toujours décomposition d'une certaine quantité d'eau et production d'hydrogène. Ce dernier à l'état naissant transforme une portion de l'acide azotique en azotate d'ammonium.

$$2\left(\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big) = 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\Big\}O$$

Acide azotique. — Hydrogène. — Eau. — Azotate d'ammonium.

L'acide azotique normal réagit très-vivement sur certaines substances organiques; il se produit de l'eau et un composé qui représente, par sa composition, la substance primitive dans laquelle le radical monoatomique AzO^2 s'est substitué à une partie de l'hydrogène :

$$C^6H^6 + \begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\Big\}O = C^6H^5(AzO^2) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Benzine. — Acide azotique. — Nitrobenzine. — Eau.

Ce phénomène a reçu le nom de substitution nitrée.

Lorsqu'on mêle de l'acide azotique avec de l'acide chlorhydrique et que l'on chauffe le mélange, une réaction s'établit, de l'eau prend naissance, en même temps que du bioxyde d'azote et du chlore deviennent libres :

$$2AzHO^3 + 6HCl = 4H^2O + 2AzO + 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Acide azotique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Bioxyde d'azote. — Chlore.

Si alors la liqueur ne contient rien autre que le mélange précédent, le bioxyde d'azote et le chlore se combinent, et l'on obtient les composés découverts par Gay-Lussac et improprement connus sous les noms d'acide chloroazoteux. . . . $AzOCl$

et d'acide hypochloroazotique. $AzOCl^2$.

Si, au contraire, le mélange des deux acides renferme un autre corps, un métal ou un métalloïde; ce corps, ou s'empare du chlore naissant et se dissout à l'état de chlorure, ou s'oxyde aux dépens de l'eau dont l'hydrogène se combine au chlore. Des phénomènes analogues s'observent lorsqu'à l'acide chlorhydrique on substitue l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique.

Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique possédant la propriété de dissoudre l'or, a reçu par cette raison le nom d'eau régale.

La composition de l'acide azotique se déduit de celle de l'azotate de plomb. Si l'on calcine fortement un poids connu de ce sel, il reste de l'oxyde de plomb pur; on le pèse et de son poids on déduit celui du plomb que l'azotate renfermait. D'un autre côté, un autre poids connu d'azotate de plomb est décomposé par la chaleur dans un tube qui contient de la planure de cuivre, l'azote devient libre et on le dose par une mesure de volume.

Si du poids de l'azotate de plomb on défalque celui de l'azote et celui du plomb, il reste celui de l'oxygène pour différence.

Enfin, on pèse une certaine quantité d'acide azotique et on le transforme intégralement en azotate de plomb en le chauffant avec de la litharge; du poids de l'azotate produit, on déduit celui de l'azote et de l'oxygène que le sel renferme et que renfermait par conséquent l'acide azotique primitif, il suffit ensuite de retrancher leur poids de celui de cet acide pour connaître la proportion d'hydrogène par différence.

PHOSPHORE $\left.\begin{matrix}P^2\\P^2\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 31. Poids moléculaires = 124.

Le phosphore se retire de la cendre d'os, où il existe à l'état de phosphate neutre de calcium $\left.\begin{matrix}(P\Theta''')^2\\Ca''^3\end{matrix}\right\}\Theta^6$. La cendre d'os renferme en outre du carbonate de calcium.

Pour extraire le phosphore, on fait digérer la cendre d'os avec de l'acide sulfurique pendant vingt-quatre heures, il se forme du sulfate de calcium insoluble, de l'anhydride carbonique qui se dégage et du phosphate biacide de calcium soluble dans l'eau :

$$1^\circ\ \underset{\text{Carbonate calcique.}}{\left.\begin{matrix}C\Theta''\\Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} = \underset{\text{Sulfate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Anhydride carbonique}}{C\Theta^2}$$

2° $\left.\begin{matrix}(P\Theta'')^2\\ Ca''^3\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\ Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)$

Phosphate neutre de calcium. Acide sulfurique. Sulfate calcique.

$+ \left.\begin{matrix}(P\Theta''')^2\\ Ca''\\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^6$

Phosphate biacide de calcium.

Après vingt-quatre heures on traite le mélange par l'eau et l'on filtre. La liqueur filtrée est d'abord évaporée à consistance de sirop, puis mélangée avec du charbon en poudre et évaporée à siccité. Finalement, on concasse cette masse et on l'introduit dans une cornue de grès que l'on chauffe au rouge. Il se produit du pyrophosphate de calcium qui reste dans la cornue et de l'acide phosphorique. Ce dernier, au contact du charbon rouge, donne de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du phosphore en vapeurs que l'on amène dans un récipient refroidi. La réaction finale peut être exprimée par l'équation suivante :

$$4\left[\left.\begin{matrix}(P\Theta''')^2\\ Ca\\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^6\right] + 10C = 2\left[\left.\begin{matrix}(P\Theta''')^2\\ Ca''^2\end{matrix}\right\}\Theta^5\right] + 10C\Theta$$

Phosphate biacide de calcium. Carbone. Pyrophosphate de calcium. Oxyde de carbone

$$+ 8\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + P^4$$

Eau. Phosphore.

Nous écrivons cette équation ainsi, bien qu'on puisse en diviser tous les membres par deux, parce que la molécule du phosphore contenant quatre atomes, la plus petite quantité de ce corps qui puisse devenir libre correspond à P^4.

Pour purifier le phosphore on l'enferme dans une peau de chamois que l'on noue et que l'on comprime dans de l'eau chauffée à 50° ou 60°. Le phosphore fond et passe à travers les pores de la peau qui retient les impuretés.

Enfin, un ouvrier aspire avec un tube le phosphore fondu sous l'eau, puis il ferme avec le doigt l'extrémité du tube qu'il tient dans la bouche, afin que la colonne liquide ne puisse tomber, et il porte le tube dans de l'eau froide où le phosphore se solidifie sous la forme d'un bâton. En dernier lieu, il fait sortir le bâton du tube de verre en le poussant avec une tige de fer.

Si l'on voulait avoir du phosphore entièrement pur, on devrait le distiller dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Il y a une dizaine d'années, on a proposé d'extraire le phosphore de la cendre d'os en chauffant un mélange de cette cendre et de charbon dans un courant de gaz acide chlorhydrique. Ce procédé, qui aurait l'avantage de donner la totalité du phosphore contenu dans les os n'a cependant reçu aucune application jusqu'à ce jour.

Le phosphore est solide à la température ordinaire, il fond à 44° et bout à 290°. Sa densité de vapeur est égale à 4,32; on en déduit pour le poids de sa molécule le nombre 124, ce qui indique que cette molécule renferme quatre atomes, le poids atomique du phosphore étant 31. La densité du phosphore solide est de 1,83.

Le phosphore est assez mou pour être rayé par l'ongle. L'eau ne le dissout pas, l'alcool et l'éther le dissolvent un peu et le sulfure de carbone le dissout fort bien, sa solution dans ce dernier dissolvant soumise à l'évaporation spontanée le dépose cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux.

Le phosphore est jaunâtre et transparent; abandonné sous l'eau, il se recouvre d'une couche blanche formée d'une multitude de cristaux microscopiques.

Le phosphore a une telle affinité pour l'oxygène, qu'il se combine à ce métalloïde à la température ordinaire. Si le phosphore est en grande masse, la chaleur dégagée peut suffire pour l'enflammer. Néanmoins, dans l'oxygène absolument sec, cette combinaison n'a pas lieu, à moins toutefois que ce gaz n'ait qu'une très-faible pression. A raison de sa facile combustibilité, le phosphore doit être conservé sous l'eau et manié avec de grandes précautions.

Le phosphore est lumineux à l'obscurité. Il n'est pas encore bien certain que cette production de lumière soit l'effet d'une combustion lente.

Le phosphore ne se combine directement ni à l'azote ni à l'hydrogène, il se combine, au contraire, avec une grande énergie au chlore, au brome, à l'iode et au soufre; sa combinaison avec le chlore et avec le brome constitue une véritable combustion; quant à sa combinaison avec le soufre, lorsqu'on n'opère pas sous l'eau, elle peut donner lieu à de dangereuses explosions.

Le phosphore est un poison fort énergique ; à faible dose il excite violemment les organes de la génération.

Modification allotropique du phosphore. Abandonné à la

lumière solaire directe, ou mieux, chauffé pendant quelques heures dans un gaz inerte à une température de 235 à 250 degrés, le phosphore subit une importante modification.

Il devient rouge, opaque, insoluble dans le sulfure de carbone et tous les dissolvants en général, et sa densité devient égale à 2. On peut le conserver indéfiniment à l'air sans qu'il s'oxyde, il ne s'enflamme qu'à 250°. A 230° il se combine au soufre sans faire explosion, son affinité pour le chlore, le brome et l'iode est également moindre que lorsqu'il est à l'état ordinaire.

Jusqu'à ces derniers temps on avait considéré le phosphore rouge comme étant incristallisable, mais on a reconnu tout récemment que lorsqu'on le chauffe dans un tube scellé à la lampe, il se sublime avant de fondre et donne des cristaux grisâtres, isomorphes avec ceux de l'arsenic. Le phosphore rouge correspondrait donc à l'état normal de l'arsenic.

Le phosphore amorphe n'est pas vénéneux. Cela résulte peut-être de ce qu'il ne s'oxyde pas. Le phosphore ordinaire paraît, en effet, ne pas être toxique par lui-même et n'agir que par les produits d'oxydation auxquels il donne naissance.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

Il existe trois hydrogènes phosphorés : l'un gazeux PH^3, l'autre liquide auquel on donne généralement la formule PH^2, mais qui, selon moi, doit être représenté par la formule double P^2H^4 ; le dernier solide, qu'on écrit d'ordinaire P^2H, mais dont je crois devoir également doubler la formule.

Hydrogène phosphoré gazeux PH^3. On obtient ce corps :

1° En faisant agir l'acide chlorhydrique sur le phosphure de calcium ou sur tout autre phosphure métallique :

$$\left.\begin{matrix}P'''^2\\Ca''^3\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}\right)$$

Phosphure de calcium. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de calcium. — Hydrogène phosphoré.

2° En chauffant du phosphore avec de l'eau et une base comme la potasse ou la chaux ; l'opération s'exécute à l'aide de l'appareil représenté (*fig.* 27) :

$$P^4 + 3KHO + 3H^2O = 3PH^2KO^2 + \left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}$$

Phosphore. — Potasse. — Eau. — Hypophosphite de potassium. — Hydrogène phosphoré.

3° En traitant par l'eau les phosphures de calcium ou de barium impurs qu'on prépare en faisant passer du phosphore en vapeurs sur de la chaux ou de la baryte chauffées au rouge. Il se produit de l'hydrogène phosphoré, un hypophosphite et de l'hydrogène libre. Probablement l'équation de cette réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Phosphure de calcium.}}{2P^2Ca''^3} + \underset{\text{Eau.}}{14\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)}$$

$$= \underset{\text{Hypophosphite de calcium.}}{(PH^2\Theta^2)^2Ca''} + \underset{\text{Hydrogène phosphoré.}}{2PH^3} + \underset{\text{Hydrate de calcium.}}{5\left(\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{Hydrogène}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)}$$

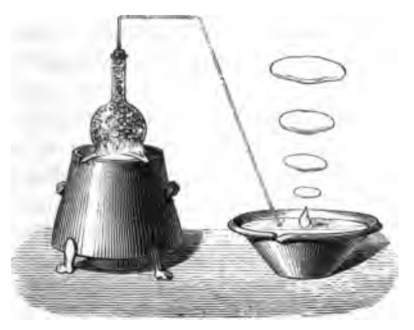


Fig. 27.

4° En distillant de l'acide phosphoreux dans une cornue de verre ; de l'acide phosphorique reste pour résidu et il se dégage de l'hydrogène phosphoré absolument pur :

$$\underset{\text{Acide phosphoreux.}}{4PH^3\Theta^3} = \underset{\text{Hydrogène phosphoré.}}{\left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide phosphorique.}}{3PH^3\Theta^4}$$

L'hydrogène phosphoré gazeux est à peu près insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, sa densité est de 1,185.

Il est extrêmement combustible et dépose en brûlant du phosphore rouge, à moins qu'il ne soit mêlé à de l'oxygène, auquel cas il fait explosion par l'approche d'un corps enflammé et brûle sans résidu de phosphore.

Le chlore le décompose en acide chlorhydrique et chlorure de phosphore.

Le bioxyde d'azote lui communique la propriété de s'enflammer directement à l'air à cause de l'élévation de température qui a lieu lorsque le premier de ces gaz se combine à l'oxygène de l'air.

L'hydrogène phosphoré, préparé par le phosphure de calcium et l'eau, ou par une base, de l'eau et du phosphore jouit aussi de la propriété de s'enflammer spontanément, mais il la doit à une petite quantité de vapeurs d'hydrogène phosphoré liquide qu'il renferme.

L'hydrogène phosphoré se combine directement aux acides bromhydrique et iodhydrique en formant les composés cristallisés PH^4Br et PH^4I, qui correspondent au bromure et à l'iodure d'ammonium. L'eau et les bases décomposent ces sels en régénérant l'hydrogène phosphoré.

Les chlorures d'étain, de titane, d'antimoine... forment avec l'hydrogène phosphoré des composés cristallisables que l'eau décompose.

Pour analyser ce gaz, on en fait passer un volume connu dans deux tubes chauffés au rouge et privés d'air, dont le premier contient de la tournure de cuivre et le second de l'oxyde du même métal, le phosphore se fixe sur le cuivre du premier tube dont l'augmentation de poids indique le poids de ce métalloïde ; quant à l'hydrogène, il se transforme en eau dans le second tube. On reçoit ce liquide dans un tube en U plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et préalablement pesé ; l'excès de poids de ce tube fait connaître celui de l'eau d'où l'on déduit celui de l'hydrogène.

On trouve ainsi que l'hydrogène phosphoré contient en centièmes,

Phosphore.	91,18
Hydrogène..	8,82
	100,00

Phosphure d'hydrogène liquide P^2H^4. Lorsqu'on fait passer dans une ampoule fortement refroidie l'hydrogène phosphoré obtenu par l'action des bases et de l'eau sur le phosphore, ou par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium, il se condense dans cette ampoule du phosphure d'hydrogène liquide.

Ce corps est spontanément inflammable et il suffit même d'une trace de sa vapeur pour communiquer cette propriété aux gaz combustibles, comme l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'hydrogène phosphoré gazeux.

Les acides le décomposent par action de présence en phosphure d'hydrogène gazeux et phosphure d'hydrogène solide :

$$\underset{\text{Phosphure d'hydrogène liquide.}}{5P^2H^4} = \underset{\text{Hydrogène phosphoré gazeux.}}{6PH^3} + \underset{\text{Phosphure d'hydrogène solide.}}{P^4H^2}$$

Nous avons doublé la formule ordinairement admise pour le phosphure d'hydrogène liquide, parce qu'avec l'ancienne formule il représenterait un radical d'atomicité impaire et qu'à deux exceptions près, les radicaux d'atomicité impaire ne peuvent pas exister sans se doubler, il pourrait du reste arriver que la vraie formule fût un multiple de P^2H^4.

La détermination de la densité de vapeur du composé peut seule trancher cette question.

Phosphure d'hydrogène solide P^4H^2. On en obtient des quantités notables en recevant dans l'acide chlorhydrique l'hydrogène phosphoré gazeux qui renferme du phosphure liquide, recueillant sur un filtre la poudre qui se dépose et la desséchant à 100° après l'avoir bien lavée à l'eau.

Le phosphure d'hydrogène solide est jaune et insoluble dans l'eau; il n'est pas phosphorescent, à 160° il prend feu et à 180° il se décompose en phosphore et hydrogène.

Nous avons doublé la formule de ce corps par une raison analogue à celle qui nous a décidé à doubler celle du phosphure liquide.

Chlorures, bromures et iodures de phosphore. Lorsqu'on fait passer du chlore sec sur un excès de phosphore placé dans une cornue tubulée et légèrement chauffée (*fig.* 28), le phosphore brûle dans le chlore et il distille un liquide mobile incolore, volatil à 78°, qui a pour formule PCl^3, c'est le protochlorure de phosphore.

Ce liquide sec, exposé à l'action d'un courant de chlore se transforme en une masse solide qui répond à la formule PCl^5 et qui entre en ébullition à 148°, c'est le perchlorure de phosphore.

Au contact de l'eau le protochlorure de phosphore donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide phosphoreux :

$$\underset{\text{Protochlorure de phosphore.}}{PCl^3} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide. phosphoreux.}}{\left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3}$$

Le perchlorure, lorsque l'eau est en excès, se transforme en acide phosphorique et acide chlorhydrique.

$$PCl^5 + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) = 5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}P\Theta''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3$$

Perchlorure de phosphore. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide phosphorique

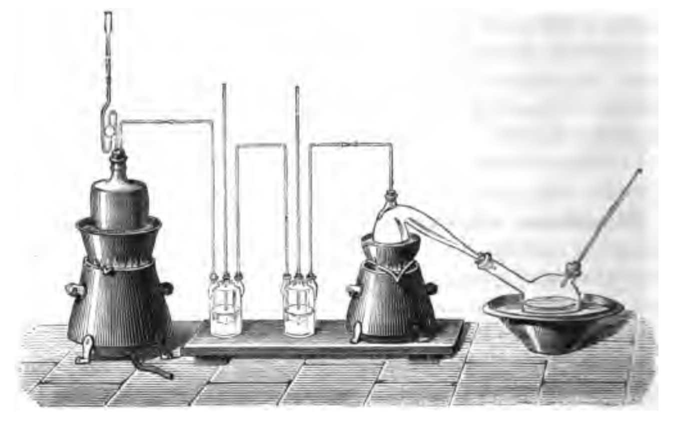


Fig. 28.

Mais si l'eau est en quantité insuffisante pour en opérer la décomposition complète, il échange seulement deux atomes de chlore contre un atome d'oxygène et donne l'oxychlorure de phosphore $PCl^3\Theta$.

$$PCl^5 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + PCl^3\Theta$$

Perchlorure de phosphore. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Oxychlorure de phosphore.

Cet oxychlorure peut encore être obtenu par l'action directe de l'oxygène sur le perchlorure à une température élevée; il se dégage alors du chlore.

En faisant agir sur le perchlorure de phosphore, non plus l'eau, mais l'hydrogène sulfuré, on obtient un chlorosulfure de phosphore PCl^3S, qui n'est autre que le corps précédent dont l'oxygène est remplacé par du soufre.

En dissolvant un atome de phosphore dans le sulfure de carbone, ajoutant à la solution 3 atomes de brome et évaporant le sulfure de

carbone, il reste du protobromure de phosphore liquide répondant à la formule PBr^3 et absolument analogue par ses propriétés au protochlorure.

Si l'on ajoute du brome à ce produit, on obtient un perbromure solide PBr^5, qui peut donner naissance à des dérivés semblables à ceux que fournit le perchlorure.

L'iode forme aussi avec le phosphore deux combinaisons, mais différentes des précédentes; le proto-iodure a pour formule PI^2 ou mieux P^2I^4, et le periodure PI^3.

Le periodure, au contact de l'eau, se transforme en acide iodhydrique et acide phosphoreux, par une réaction semblable à celle dont il a été parlé à l'occasion du protochlorure.

Quant au proto-iodure, comme au contact de l'eau il dégage de l'acide iodhydrique sans déposer de phosphore, il est probable qu'il se forme en même temps dans cette réaction un mélange d'acide phosphoreux et d'acide hypophosphoreux :

$$\underset{\text{Proto-iodure de phosphore.}}{P^2I^4} + \underset{\text{Eau.}}{5\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{\left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3} + \underset{\text{Acide hypophosphoreux.}}{PH^3\Theta^2} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{4\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Big)}$$

Les chlorures, bromures et iodures de phosphore sont d'un emploi fréquent en chimie organique. On s'en sert pour opérer le remplacement de l'oxygène par le chlore, le brome ou l'iode.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

Il existe trois acides oxygénés du phosphore : l'acide hypophosphoreux $PH^3\Theta^2$, l'acide phosphoreux $PH^3\Theta^3$ et l'acide phosphorique $PH^3\Theta^4$. Les anhydrides phosphoreux et phosphorique sont connus.

Acide hypophosphoreux $P\Theta'''\left\{\begin{matrix}H^2\\ \Theta H\end{matrix}\right. = PH^3\Theta^2$. Nous avons vu que lorsqu'on chauffe du phosphore avec de la potasse, de la chaux ou de la baryte en présence de l'eau, il se dégage de l'hydrogène phosphoré, tandis qu'un hypophosphite de la base employée reste en solution.

En décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique

étendu, filtrant pour séparer le sulfate de baryte et évaporant jusqu'à consistance sirupeuse le liquide filtré, on obtient l'acide hypophosphoreux. Cet acide répond à la formule PH^3O^2, mais des trois atomes d'hydrogène qu'il contient un seul est remplaçable par les métaux. M. Lieben, pour exprimer ce fait, a proposé de donner à l'acide hypophosphoreux la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}POH^{2\prime}\\ H\end{matrix}\right\}O$ ou $PO'''\left\{\begin{matrix}H^2\\ OH\end{matrix}\right.$.

L'acide hypophosphoreux est un corps très-avide d'oxygène; il réduit l'acide sulfurique et beaucoup d'oxydes métalliques; chauffé à l'abri de l'air, il laisse un résidu de phosphate et dégage de l'hydrogène phosphoré gazeux, mêlé d'un peu de phosphure liquide.

$$\underset{\text{Acide hypophosphoreux.}}{2PH^3O^2} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PH^3O^4} + \underset{\text{Hydrogène phosphoré.}}{PH^3}$$

Le phosphure liquide doit provenir d'une réaction secondaire.

Acide phosphoreux. L'acide phosphoreux s'obtient en mettant le protochlorure de phosphore en contact avec l'eau, et évaporant à une douce chaleur pour chasser l'acide chlorhydrique et l'excès d'eau. Il ne faudrait cependant pas trop élever la température, parce que l'acide phosphoreux se décomposerait en hydrogène phosphoré et acide phosphorique (voir hydrogène phosphoré).

L'acide phosphoreux a un pouvoir réducteur tel qu'il décompose l'anhydride sulfureux en soufre et oxygène.

En présence des bases, l'acide phosphoreux échange deux atomes d'hydrogène seulement contre des métaux. M. Lieben a proposé à cause de ce fait de donner à l'acide phosphoreux la formule $\left.\begin{matrix}POH''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$, ou ce qui revient au même $PO'''\left\{\begin{matrix}H\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.$.

M. Railton est parvenu à remplacer les trois atomes d'hydrogène de l'acide phosphoreux par de l'éthyle. Le phosphite triéthylique doit être écrit $PO'''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\ OC^2H^5\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.$.

On connaît l'anhydride phosphoreux. Ce corps prend naissance lorsqu'on oxyde le phosphore à une basse température dans un volume d'oxygène insuffisant pour transformer ce métalloïde en anhy-

dride phosphorique. Il se produit encore lorsqu'on fait agir le trichlorure de phosphore sur l'acide phosphoreux.

$$PO''' \begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases} + P''' \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases} = 3HCl + \begin{matrix} P''' \\ \\ P''' \end{matrix} \begin{cases} O'' \\ O'' \\ O'' \end{cases}$$

Acide phosphoreux. — Trichlorure de phosphore. — Acide chlorhydrique. — Anhydride phosphoreux.

Anhydride phosphorique P^2O^5. Quand on fait brûler du phosphore dans un courant d'air sec, il se produit une poudre blanche extrêmement avide d'eau, dont la formule est P^2O^5. C'est l'anhydride phosphorique.

Acide phosphorique $PO''' \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$. Lorsqu'on dissout l'anhydride phosphorique dans l'eau et qu'on fait bouillir la solution, une double décomposition s'opère, et si l'on chasse l'excès d'eau par évaporation, il reste un liquide sirupeux qui répond à la formule $PO''' \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$, et qui n'est autre que l'acide phosphorique.

Cet acide est triatomique et tribasique; il peut donner naissance, en réagissant sur les bases, à deux séries de sels acides et à une série de sels neutres.

Lorsqu'on calcine vivement les phosphates acides de la forme $PO''' \begin{cases} OH \\ OR \\ OR \end{cases}$, par exemple le phosphate sodique du commerce, une molécule d'eau s'élimine, et il se produit un sel d'un acide condensé, l'acide diphosphorique ou pyrophosphorique :

$$2\left(PO''' \begin{cases} OH \\ ONa \\ ONa \end{cases}\right) = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O + \left.\begin{matrix} PO''' \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} \\ O \\ PO''' \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} \end{matrix}\right\}$$

Phosphate acide de sodium. — Eau. — Pyrophosphate de sodium.

de ce sel on peut retirer l'acide pyrophosphorique $\left.\begin{matrix} PO''' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ O \\ PO''' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{matrix}\right\}$. Il suffit pour cela de le précipiter par l'acétate de plomb, et de décomposer

ensuite, par l'hydrogène sulfuré, le précipité de pyrophosphate de plomb, après l'avoir préalablement bien lavé.

Plusieurs chimistes opposés à la théorie atomique se refusaient encore, il y a peu de temps, à écrire l'acide pyrophosphorique $P^2H^4\Theta^7$. Ils voulaient l'écrire PH^2O^7 en faisant $O = 8$. M. Mentschoukine a récemment démontré que la formule $P^2H^4\Theta^7$ est seule vraie. Ce chimiste, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'acide phosphoreux, a obtenu le dérivé monoacétique $\left.\begin{matrix} P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} H \\ \Theta H \end{matrix} \right. \\ \Theta \\ P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} H \\ \Theta C^2H^3\Theta \end{matrix} \right. \end{matrix}\right\}$ de l'acide pyrophosphoreux inconnu dont la formule serait $\left.\begin{matrix} P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} H \\ \Theta H \end{matrix} \right. \\ \Theta \\ P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ H \end{matrix} \right. \end{matrix}\right\}$; il se forme conformément à l'équation suivante :

$$2\left(P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} H \\ \Theta H \\ \Theta H \end{matrix} \right. \right) + \left. \begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

Acide phosphoreux. — Chlorure d'acétyle.

$$= \left.\begin{matrix} P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} H \\ \Theta H \end{matrix} \right. \\ \Theta \\ P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} \Theta C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix} \right. \end{matrix}\right\} + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} \Theta + \left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

Acide acéto-pyrophosphoreux. — Eau. — Acide chlorhydrique.

Cet acide acétopyrophosphoreux soumis à l'action des agents d'oxydation fixe une molécule d'oxygène, et se transforme en acide acéto-pyrophosphorique $\left.\begin{matrix} P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix} \right. \\ \Theta \\ P\Theta''' \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta C^2H^3\Theta \end{matrix} \right. \end{matrix}\right\}$, c'est-à-dire en acide pyrophosphorique, dont un atome d'hydrogène est remplacé par l'acétyle $C^2H^3\Theta$. Cet acide forme des sels bien définis. L'hydrogène de l'acide pyrophosphorique est remplaçable par quarts, ce qui indique que cet acide en contient au moins quatre atomes. Sa formule exprimée avec les anciens nombres proportionnels serait donc non PH^2O^7 mais $P^2H^4O^{14}$, ce qui dans la notation atomique devient $P^2H^2\Theta^7$.

L'anhydride phosphorique dissous dans l'eau froide, produit non de l'acide phosphorique, mais un premier anhydride de ce corps faisant encore fonction d'acide et répondant à la formule $P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.$ ou $\left.\begin{matrix}(P\Theta'''\Theta)\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Ce composé est connu sous le nom d'acide métaphosphorique et ne donne que des sels monométalliques. Il représente de l'acide phosphorique privé d'une molécule d'eau.

On connaît en outre des polymères de l'acide métaphosphorique qui ont reçu les noms d'acides dimétaphosphorique, trimétaphosphorique, tétramétaphosphorique, pentamétaphosphorique et hexamétaphosphorique. Ces corps paraissent être les premiers anhydrides d'acides condensés supérieurs à l'acide pyrophosphorique et encore inconnus.

Le tableau suivant montre ces rapports :

$$P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right\} \quad - \quad H^2\Theta \quad = \quad P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right\}$$

Acide phosphorique. — Eau. — Acide métaphosphorique.

$$\left.\begin{matrix}P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} \quad - \quad H^2\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$$

Acide pyrophosphorique (diphosphorique). — Eau. — Acide dimétaphosphorique.

$$\left.\begin{matrix}P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} \quad - \quad H^2\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$$

Acide triphosphorique (inconnu). — Eau. — Acide trimétaphosphorique.

$$\left.\begin{matrix}P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} \quad - \quad H^2\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\end{matrix}\right.\\ P\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$$

Acide tétraphosphorique (inconnu). — Eau. — Acide tétramétaphosphorique.

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{array}\right.\end{array}\right) - \mathrm{H^2O} = \left(\begin{array}{l}\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}''\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{array}\right.\end{array}\right)$$

Acide pentaphosphorique (inconnu). — Eau. — Acide pentamétaphosphorique.

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{array}\right.\end{array}\right) - \mathrm{H^2O} = \left(\begin{array}{l}\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}''\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{O}''\end{array}\right.\\\mathrm{PO}'''\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{array}\right.\end{array}\right)$$

Acide hexaphosphorique (inconnu). — Eau. — Acide hexamétaphosphorique.

Les acides phosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique peuvent être aisément distingués à l'aide de l'albumine et de l'azotate d'argent. L'albumine, en effet, n'est coagulée ni par l'acide phosphorique, ni par l'acide pyrophosphorique, tandis que l'acide métaphosphorique la coagule; et le nitrate d'argent qui précipite en jaune l'acide phosphorique, précipite en blanc les acides méta et pyrophosphorique.

Ces caractères sont réunis dans le tableau suivant :

L'albumine est coagulée	L'azotate d'argent donne un précipité blanc. .	Acide métaphosphorique.
L'albumine n'est pas coagulée.	L'azotate d'argent précipite en blanc. . . .	Acide pyrophosphorique.
	L'azotate d'argent précipite en jaune. . . .	Acide phosphorique.

Théorie des acides du phosphore. Les trois acides sim-

ples du phosphore renferment tous, trois atomes d'hydrogène. Seulement de ces trois atomes d'hydrogène, un seul est remplaçable par les métaux dans l'acide hypophosphoreux, deux le sont dans l'acide phosphoreux, ils le sont tous trois dans l'acide phosphorique.

Pour expliquer ce fait, il suffit d'admettre que dans tous ces acides, deux des cinq unités d'affinités du phosphore sont saturées par de l'oxygène et que les trois autres le sont :

1° Dans l'acide hypophosphoreux, deux par l'hydrogène et une par l'oxhydryle ;

2° Dans l'acide phosphoreux, deux par l'oxhydryle et une seule par l'hydrogène ;

3° Dans l'acide phosphorique, toutes les trois par l'oxhydryle. L'hydrogène uni au phosphore par l'intermédiaire de l'oxygène serait seul remplaçable par les métaux. Les figures suivantes montrent cette constitution des acides du phosphore

= PH^3O^2 (acide hypophosphoreux).

= PH^3O^3 (acide phosphoreux).

= PH^3O^4 (acide phosphorique).

Cette théorie des acides du phosphore a été exposée pour la première fois par M. Lieben.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

On connait les composés P^4S, P^2S, P^2S^3, P^2S^5 et PS^6 ; les quatre premiers correspondent par leur composition à l'oxyde de phosphore et aux anhydrides, hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique. Le cinquième ne correspond à aucune combinaison oxygénée.

Ces divers composés, fort difficiles à préparer avec le phosphore ordinaire, se préparent aisément avec le phosphore amorphe.

Les deux premiers de ces corps affectent deux états allotropiques

particuliers; ils peuvent se présenter soit sous la forme de liquides volatils sans décomposition, solidifiables à une basse température, spontanément inflammables et décomposables par l'eau ; soit sous la forme de corps solides, rouges, inattaquables par l'eau et incapables de s'enflammer spontanément.

Probablement la modification liquide de ces corps contient le phosphore à l'état cristallisable, tandis que la modification solide contient le phosphore à l'état amorphe.

ARSENIC $\left.\begin{matrix}As^2\\As^2\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 75 Poids moléculaire = 300

On prépare généralement l'arsenic en chauffant un arsénio-sulfure de fer (le mispickel) avec des débris de fonte ou de tôle ; l'arsenic se volatilise et le soufre reste à l'état de sulfure de fer.

On peut encore obtenir l'arsenic très-pur en faisant passer des vapeurs d'anhydride arsénieux sur du charbon chauffé au rouge, ou en chauffant un mélange de chaux et de sulfure d'arsenic.

L'arsenic est solide à la température ordinaire. Sous l'influence de la chaleur il se volatilise sans fondre, à moins qu'on n'opère sous pression. La densité de l'arsenic solide est de 5,75 et sa densité de vapeur de 10,39.

L'arsenic est insoluble dans l'eau et cristallisable en rhomboèdres par voie de sublimation. Il est très-brillant. L'air le ternit vite, mais il suffit de le tremper dans la solution d'un hypochlorite alcalin (eau de Javelle) pour lui rendre tout son éclat en dissolvant la mince couche d'oxyde qui en recouvrait la surface.

L'arsenic peut être pulvérisé avec la plus grande facilité. Il est inodore et insipide. Lorsqu'on le projette sur des charbons ardents il répand une odeur alliacée qui n'appartient ni aux vapeurs d'arsenic, ni aux vapeurs d'anhydride arsénieux, et qui paraît se manifester au moment même où l'oxydation a lieu.

L'arsenic se combine avec l'oxygène à une température peu élevée. Il brûle alors avec une flamme bleu pâle, en produisant de l'anhydride arsénieux (arsenic blanc du commerce). Il s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore, et du chlorure d'arsenic prend naissance.

L'arsenic n'est pas vénéneux par lui-même, mais il le devient sous toutes les influences qui peuvent déterminer son oxydation. Ses oxydes sont, en effet, fortement toxiques.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

On connaît deux arséniures d'hydrogène : l'hydrogène arsénié gazeux AsH^3 et l'arséniure solide As^4H^2, analogue au phosphure d'hydrogène solide.

Hydrogène arsénié AsH^3. Ce corps se produit mêlé d'hydrogène lorsqu'on fait agir l'hydrogène naissant sur les acides oxygénés de l'arsenic. On le prépare à l'état de pureté en traitant l'arséniure d'étain par l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Arséniure d'étain.}}{As^2Sn^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Chlorure d'étain.}}{3\left(\begin{matrix}Sn\\Cl^2\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2AsH^3}$$

C'est un gaz incolore d'une odeur nauséabonde et d'une densité de 2,695 ; il se liquéfie à — 30° environ sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

La chaleur décompose l'hydrogène arsénié en arsenic et hydrogène. L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable.

L'hydrogène arsénié brûle à l'air en donnant naissance à de l'eau et à de l'anhydride arsénieux ; mais si l'oxygène est insuffisant, comme cela a toujours lieu au milieu de la flamme, il se produit de l'eau et de l'arsenic ; il en résulte que, lorsqu'on coupe la flamme de ce gaz avec un corps froid, on obtient une tache miroitante d'arsenic.

L'hydrogène arsénié, au contact d'une solution de nitrate d'argent, donne de l'argent métallique, de l'acide arsénique et de l'acide azotique.

$$\underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{AsH^3} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{8\left(\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ag\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)}$$

$$= \underset{\text{Acide azotique.}}{8\left(\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{Acide arsénique.}}{\begin{matrix}As\Theta'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3} + \underset{\text{Argent.}}{4\left(\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}\right)}$$

On fait l'analyse de l'hydrogène arsénié de la même manière que celle de l'hydrogène phosphoré.

Arséniure d'hydrogène solide As^4H^2 (SYNONYMIE : *hydrure*

d'arsenic). Ce composé prend naissance dans diverses circonstances. M. Blondot a récemment découvert qu'il se forme toutes les fois qu'on fait agir l'hydrogène naissant sur les acides de l'arsenic en présence de l'acide azotique; les quantités les plus faibles de cet acide suffisent pour empêcher la production de l'hydrogène arsénié gazeux et pour déterminer celle de l'arséniure solide; toutefois, si l'on ajoute des substances organiques au mélange, la production d'hydrogène arsénié gazeux a seule lieu comme en l'absence de l'acide azotique.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

Le chlore, le brome et l'iode se combinent directement à l'arsenic, les deux premiers avec production de lumière. Il se forme dans ce cas du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'arsenic.

Le chlorure d'arsenic est liquide, il bout à 132° et se congèle à — 29°, sa formule est $AsCl^3$.

Le bromure est solide à la température ordinaire, il fond à 20° et distille à 220°, sa formule est $AsBr^3$.

L'iodure est également solide, fusible et volatil, il répond à la formule AsI^3; il est rouge, tandis que le chlorure et le bromure sont incolores à l'état liquide et blancs à l'état solide. Ces trois corps sont décomposés par l'eau en anhydride arsénieux et acide chlorhydrique, brômhydrique ou iodhydrique :

$$\underset{\text{Bromure d'arsenic.}}{2AsBr^3} + \underset{\text{Eau.}}{5\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2\Theta^3}$$

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC.

L'arsenic forme avec l'oxygène deux composés : l'anhydride arsénieux As^2O^3 et l'anhydride arsénique As^2O^5.

Anhydride arsénieux $\left.\begin{matrix}As\Theta'''\\As\Theta'''\end{matrix}\right\}\Theta$. On peut préparer ce corps en brûlant l'arsenic à l'air, mais d'ordinaire on l'obtient secondairement dans le grillage de certains arséniures métalliques.

L'anhydride arsénieux est dimorphe; tantôt il cristallise en octaèdres réguliers, tantôt en prismes à base rhombe. Récemment sublimé il offre l'aspect d'une masse vitreuse, mais celle-ci abandonnée à elle-

même passe à l'état opaque et cette transformation va de la périphérie au centre.

L'anhydride arsénieux opaque a une densité de 3,699, tandis que l'anhydride arsénieux vitreux a une densité de 3,738.

A l'état vitreux, l'anhydride arsénieux est trois fois plus soluble dans l'eau qu'à l'état opaque. A une basse température l'eau lui fait prendre l'état opaque, il en est de même de la trituration.

Une ébullition prolongée transforme, au contraire, l'anhydride opaque en anhydride vitreux.

L'anhydride arsénieux est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique que dans l'eau pure. Si l'on fait une telle dissolution saturée à chaud avec l'anhydride vitreux et qu'on la soumette ensuite au refroidissement, ce corps se dépose à l'état opaque et la formation de chaque cristal est accompagnée d'une émission de lumière.

L'anhydride arsénieux ne produit pas d'acide correspondant en réagissant sur l'eau; il réagit, au contraire, sur les bases et forme des sels connus sous le nom d'arsénites.

L'anhydride arsénieux est un poison violent, on l'emploie néanmoins en médecine. C'est un fébrifuge énergique, il coupe les fièvres paludéennes qui ont résisté au sulfate de quinine. On a déterminé la composition de l'anhydride arsénieux en cherchant quelle est l'augmentation qu'éprouve un poids donné d'arsenic en brûlant dans l'oxygène en excès.

La densité de vapeur de l'anhydride arsénieux est de 13,85. - Elle correspond non à la formule $As^2\Theta^3$ que nous avons conservée pour mieux montrer les analogies de l'arsenic avec l'azote et le phosphore, mais bien à la formule $As^4\Theta^6$.

Anhydride arsénique, $\left.\begin{matrix}As\Theta''' \\ As\Theta'''\end{matrix}\right\}\Theta^3$. On obtient l'anhydride arsénique en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse d'anhydride arsénieux, évaporant ensuite la solution à siccité et chauffant le résidu au rouge obscur. A l'action du chlore on peut substituer celle de l'eau régale ou de l'acide azotique bouillant. Chauffé au rouge vif ce composé se dédouble en oxygène et anhydride arsénieux. Une partie cependant échappe à la décomposition et se volatilise.

Si, au lieu d'évaporer à siccité la liqueur précédente, on la concentre seulement jusqu'à consistance sirupeuse et qu'on l'abandonne

ensuite à elle-même au-dessous de 15°, on obtient des cristaux d'acide arsénique $\left(AsO''' \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}\right)$ + aq. — Ces cristaux perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Porte-t-on ce corps à la température de 180°, il se transforme en un nouvel acide, qui par sa composition paraît analogue à l'acide pyrophosphorique et auquel nous donnerons la formule,
$$\begin{matrix} AsO''' \\ \\ AsO''' \end{matrix} \begin{cases} OH \\ OH \\ O \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Enfin, une dissolution saturée de cet acide, maintenue à 205° ou 206°, laisse déposer des cristaux qui répondent à la formule $AsO''' \begin{cases} O'' \\ OH \end{cases}$, ou à un multiple de cette formule. C'est l'acide méta-arsénique.

Toutefois, nous devons dire que M. Maumené a récemment mis en doute les analogies des divers acides dont nous venons de parler avec les acides phosphorique, métaphosphorique et pyrophosphorique. Ce chimiste prétend avoir vainement essayé de préparer des méta et des pyroarséniates. Si ses expériences sont exactes, il faudra donc envisager les corps précédents comme de l'anhydride arsénique, renfermant de l'eau de cristallisation, et les formuler $As^2O^5,3aq$; $As^2O^5,2aq$; As^2O^5,aq.

Néanmoins, les premières formules me paraissent plus probables, et je pense que les expériences de M. Maumené demandent à être reprises.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

On connaît cinq sulfures d'arsenic qui sont représentés par les formules :

$$As^{12}S \quad — \quad As^2S^2 \quad — \quad As^2S^3 \quad — \quad As^2S^5 \quad — \quad As^2S^{18}$$

ANTIMOINE $\left.\begin{matrix} Sb^2 \\ Sb^2 \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 122 Poids moléculaire = 488

L'antimoine existe dans la nature à l'état de sulfure. On fond d'abord le minerai pour le débarrasser de ses gangues; après avoir

subi cette fusion, ce dernier prend le nom d'antimoine cru. On grille ensuite ce corps (c'est-à-dire qu'on le calcine au contact de l'air), afin de le transformer partiellement en oxyde, conformément à l'équation :

$$2Sb^2S^3 + 9\left(\begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}\Big\}\right) = 6S\Theta^2 + 2Sb^2\Theta^3$$

Sulfure d'antimoine. — Oxygène. — Anhydride sulfureux. — Oxyde d'antimoine.

Le minerai grillé est enfin chauffé avec du charbon arrosé d'une solution très-concentrée de carbonate de soude. Ce sel transforme le sulfure d'antimoine restant en oxyde, et le charbon réduit l'oxyde à l'état d'antimoine libre :

1° $$Sb^2S^3 + 3\left(\begin{matrix}C\Theta'' \\ Na^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) = 3C\Theta^2 + 3\left(\begin{matrix}Na \\ Na\end{matrix}\Big\}S\right) + Sb^2\Theta^3$$

Sulfure d'antimoine. — Carbonate de soude. — Anhydride carbonique. — Sulfure de sodium. — Oxyde d'antimoine.

2° $$2Sb^2\Theta^3 + 6C = 6C\Theta + \begin{matrix}Sb^2 \\ Sb^2\end{matrix}\Big\}$$

Oxyde d'antimoine. — Carbone. — Oxyde de carbone. — Antimoine.

L'antimoine ainsi obtenu n'est pas pur ; le plus sûr moyen de le purifier consiste à le chauffer avec un excès d'acide azotique. Cet acide transforme l'antimoine en un oxyde insoluble, $Sb^2\Theta^4$, tandis que les corps qui étaient mêlés à ce métalloïde passent à l'état de composés solubles. On lave bien cet oxyde, on le dessèche, et finalement on le réduit par le charbon.

L'antimoine est d'un blanc d'argent ; il possède l'éclat métallique et est assez cassant pour qu'on puisse le pulvériser avec une grande facilité.

La densité de l'antimoine est de 6,702 ; il cristallise sous une forme qui se rapproche beaucoup du rhomboèdre.

L'antimoine fond à 430° et se volatilise sensiblement au rouge. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, mais, au rouge, il brûle en se transformant en oxyde ; pulvérisé, il s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore.

L'antimoine ne se dissout qu'avec les plus grandes difficultés dans l'acide chlorhydrique, propriété qui permet de le séparer de l'étain. L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque en dégageant de l'anhydride sulfureux et donnant naissance à du sulfate d'antimoine. L'acide azotique le transforme en oxyde intermédiaire. L'eau régale le dissout en le faisant passer soit à l'état de protochlorure, soit à

l'état de perchlorure, selon que c'est l'antimoine ou l'eau régale qui domine.

Comme l'étain et le zirconium, l'antimoine forme un oxyde qui joue le rôle d'anhydride basique et réagit sur les acides en formant des sels.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

L'hydrogène antimonié n'a jamais été obtenu à l'état de pureté; il se produit toutes les fois qu'on fait agir l'hydrogène naissant sur un composé antimonié soluble. Il est décomposé par la chaleur en antimoine et hydrogène; en un mot, ses propriétés le rapprochent de l'hydrogène arsénié. Si l'on considère, d'autre part, les nombreuses analogies que présentent l'arsenic et l'antimoine dans la plupart de leurs composés, on ne doutera pas que l'hydrogène antimonié ne doive être représenté par la formule SbH^3.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

En faisant agir du chlore sec sur de l'antimoine en grand excès placé dans une cornue de verre légèrement chauffée, on obtient un trichlorure de consistance butyreuse $SbCl^3$. Ce chlorure est décomposé par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'un oxychlorure insoluble $SbClO$ connu sous le nom de poudre d'Algaroth. Soumis à des lavages longtemps continués, ce dernier corps se transforme en un hydrate $SbO.OH$ que la chaleur convertit en oxyde Sb^2O^3, avec élimination d'eau. Le trichlorure d'antimoine est un caustique que l'on utilise en médecine sous le nom de beurre d'antimoine (*).

En présence d'un excès de chlore, l'antimoine donne naissance à un perchlorure $SbCl^5$, que l'eau décompose en acide chlorhydrique et acide antimonique SbH^3O^4, et qui donne un chlorosulfure $SbCl^3S$ sous l'influence de l'hydrogène sulfuré.

Le brome et l'iode se combinent également à l'antimoine; on n'a examiné que celles de ces combinaisons qui correspondent au protochlorure.

(*) Le trichlorure étant le premier chlorure d'antimoine, prend aussi le nom de protochlorure.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît trois composés oxygénés d'antimoine ; ce sont : le protoxyde ou tritoxyde $Sb^2\Theta^3$, l'oxyde intermédiaire $Sb^2\Theta^4$ et l'anhydride antimonique $Sb^2\Theta^5$, auquel correspondent les acides antimonique et méta-antimonique.

Protoxyde d'antimoine $Sb^2\Theta^3$. On prépare ce corps soit en oxydant l'antimoine à l'air, soit en précipitant le protochlorure de ce métalloïde par une base, lavant et desséchant le précipité :

$$2SbCl^3 + 6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) = 6\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + Sb^2\Theta^3 + 3H^2\Theta$$

Protochlorure d'antimoine.	Hydrate de potasse.	Chlorure de potassium.	Protoxyde d'antimoine.	Eau.

Avant d'avoir subi la dessication, le précipité a pour formule $SbH\Theta^2$. L'oxyde précipité se dissout dans les bases alcalines, à moins toutefois que la précipitation n'ait été faite au moyen de l'ammoniaque. L'oxyde préparé par oxydation directe peut cristalliser en prismes ou en octaèdres réguliers ; il est donc dimorphe comme l'anhydride arsénieux, auquel il correspond par sa composition.

Le protoxyde d'antimoine est un anhydride basique. Il se dissout dans les acides en donnant naissance à des sels dans lesquels l'hydrogène des acides est remplacé par le groupe antimonyle $Sb\Theta$, fonctionnant soit comme monovalent, soit comme trivalent. Les sels d'antimoine sont généralement décomposés par l'eau, avec formation d'un sous-sel qui se précipite et d'un sel fortement acide qui reste dissous. L'acide sulfhydrique fait naître dans leurs solutions un précipité rouge soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Une lame d'étain ou de zinc y produit un dépôt d'antimoine libre, très-difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique bouillant.

Un fait remarquable, est qu'on ne connaît aucun sel oxygéné d'antimoine répondant à la formule $\begin{matrix}Sb'''\\R^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3$; tous dérivent de l'hydrate $\begin{matrix}Sb\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$ par la substitution d'un radical acide à l'hydrogène qu'il contient, ou sont des sels acides qui renferment également le résidu monovalent $Sb\Theta$ de cet hydrate.

Anhydride antimonique $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ Sb\Theta''' \end{matrix}\right\} \Theta^3$. On obtient ce corps en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant à siccité et calcinant le résidu à la température du rouge sombre.

Quand on attaque l'antimoine par l'acide azotique renfermant un peu d'acide chlorhydrique, et qu'on ne calcine pas la poudre blanche insoluble qui se produit, celle-ci a pour formule $Sb\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta H\end{matrix}\right.$. C'est un acide analogue à l'acide métaphosphorique et qui représente le premier anhydride d'un acide inconnu dont la formule serait $Sb\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta H \\ \Theta H\end{matrix}\right.$

L'acide $Sb\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta'' \\ \Theta H\end{matrix}\right.$ se nomme acide antimonique. En présence des bases, il échange H contre un métal et donne naissance à des sels qui ont pour formule générale $Sb\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta M'\end{matrix}\right.$.

En décomposant le perchlorure d'antimoine par l'eau, on obtient un autre acide qui est analogue à l'acide pyrophosphorique ; c'est l'acide méta-antimonique de M. Fremy ; sa formule est $\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ \\ Sb\Theta''' \end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta H \\ \Theta'' \\ \Theta H \\ \Theta H\end{matrix}\right.$ il peut échanger 4 atomes d'hydrogène contre 4 atomes de métal ; mais, au contact de l'eau, ses sels neutres se décomposent toujours en base libre et sel acide, répondant à la formule $\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ \\ Sb\Theta''' \end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta M' \\ \Theta H \\ \Theta'' \\ \Theta H \\ \Theta M'\end{matrix}\right.$

Le sel de potasse, qui répond à cette formule, jouit de la propriété de précipiter les sels de soude à l'état de bimétaantimoniate insoluble.

Lorsqu'on traite l'antimoine par l'azotate de potasse à une haute température, il se produit de l'antimoniate de potasse $Sb\Theta'''\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta K\end{matrix}\right.$ qui se dissout à la longue dans l'eau bouillante, et il reste une poudre insoluble dont la formule est

$$\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ Sb\Theta''' \\ \\ Sb\Theta''' \\ Sb\Theta''' \end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta'' \\ \Theta'' \\ \Theta K \\ \Theta'' \\ \Theta K \\ \Theta'' \\ \Theta''\end{matrix}\right. = (Sb\Theta''')^4 K^2 \Theta^7.$$

Ce sel paraît correspondre à un acide

$$\begin{array}{l} Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta'' \\ \Theta''\end{array}\right. \\ Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta H \\ \Theta''\end{array}\right. \\ Sb\Theta'''\left\{\Theta H\right. \\ Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta'' \\ \Theta''\end{array}\right. \end{array} = (Sb\Theta''')^4H^2\Theta^7,$$

qui serait le deuxième anhydride d'un acide inconnu

$$\begin{array}{l} Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta H \\ \Theta H\end{array}\right. \\ Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta'' \\ \Theta H\end{array}\right. \\ Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta'' \\ \Theta H\end{array}\right. \\ Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta'' \\ \Theta H \\ \Theta H\end{array}\right. \end{array} = (Sb\Theta''')^4H^6\Theta^9.$$

On voit que les plus grandes analogies relient les acides antimoniques aux acides phosphoriques.

Oxyde d'antimoine intermédiaire $Sb^2\Theta^4$. On obtient ce corps sous la forme d'une poudre blanche insoluble, en grillant le sulfure d'antimoine jusqu'à ce qu'il cesse d'absorber l'oxygène. Ce composé peut être considéré comme de l'antimoniate d'antimonyle $Sb\Theta'''\left\{\begin{array}{l}\Theta'' \\ Sb\Theta'^2\end{array}\right.$.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE.

On connaît deux sulfures d'antimoine, le trisulfure Sb^2S^3 et le pentasulfure Sb^2S^5. On les obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution des chlorures correspondants, $SbCl^3$ et $SbCl^5$.

Le trisulfure s'obtient aussi en chauffant les proportions voulues d'antimoine et de soufre. L'hydrogène le réduit sous l'influence de la chaleur avec formation d'acide sulfhydrique et mise en liberté d'antimoine.

Le pentasulfure abandonne du soufre au sulfure de carbone et pourrait bien, par conséquent, n'être qu'un simple mélange. Aux deux sulfures d'antimoine correspondent de véritables sulfosels. Aussi ces sulfures se dissolvent-ils dans la solution des sulfures alcalins et peuvent-ils être envisagés comme des anhydrosulfides acides.

Il existe un composé de sulfure et de protoxyde d'antimoine qui a une certaine importance, parce qu'il est fort employé en médecine, comme expectorant et sudorifique ou comme sédatif dans les phlegmasies parenchymateuses. C'est le kermès.

Pour préparer le kermès, on fait réagir le carbonate de soude sur le sulfure d'antimoine, soit en chauffant au rouge un mélange de ces corps (voie sèche), soit en faisant bouillir le sulfure d'antimoine avec une solution de carbonate de soude (voie humide). Même lorsqu'on opère par voie sèche, on reprend ensuite par l'eau bouillante, ce qui fait que les deux procédés se réduisent théoriquement à un seul. Lorsque l'ébullition a suffisamment duré, on filtre à chaud. La liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant.

La théorie de cette opération est la suivante : par la réaction d'une partie du carbonate de soude sur une partie du sulfure d'antimoine, de l'oxyde d'antimoine et du sulfure de sodium prennent naissance :

$$\underset{\text{Sulfure d'antimoine.}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{Carbonate de soude.}}{3\left(\begin{matrix}CO''\\Na^2\end{matrix}\Big\}O^2\right)} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Sulfure de sodium.}}{3\left(\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\}S\right)} + \underset{\text{Oxyde d'antimoine.}}{Sb^2O^3}$$

L'oxyde d'antimoine reste dissous à la faveur du carbonate de soude non décomposé, et le sulfure d'antimoine inaltéré entre en solution à la faveur du sulfure de sodium. Mais comme oxyde et sulfure d'antimoine se dissolvent plus à chaud qu'à froid dans leurs dissolvants respectifs, l'un et l'autre se déposent par le refroidissement de la liqueur et constituent le kermès.

La liqueur refroidie contient encore de l'oxyde et du sulfure d'antimoine dissous. Si on la traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci décompose le carbonate de soude et le sulfure de sodium, et il se dépose une nouvelle quantité d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Seulement l'oxyde réagit sur l'acide sulfhydrique provenant de la décomposition du sulfure de sodium et se transforme intégralement en sulfure, si bien qu'en dernière analyse, on n'obtient dans cette seconde opération que du sulfure d'antimoine hydraté. Ce sulfure contient même un peu de polysulfure; celui-ci provient de la mise en liberté d'une petite quantité de soufre par l'acide chlorhydrique aux dépens des polysulfures sodiques engendrés par l'action de l'air sur le monosulfure de sodium :

$$\underset{\text{Sulfure de sodium.}}{3Na^2S} + \underset{\text{Oxygène.}}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Oxyde de sodium.}}{2Na^2O} + \underset{\text{Trisulfure de sodium.}}{Na^2S^3}$$

Ce mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine hydratés est usité sous le nom de soufre doré d'antimoine.

En grillant le sulfure d'antimoine naturel on obtient des oxysul-

fures connus sous le nom de verre d'antimoine, foie d'antimoine, crocus metallorum, etc.

BISMUTH $\left.\begin{matrix}Bi^2\\Bi^2\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 210 Poids moléculaire probable = 840

Le bismuth existe à l'état natif; son extraction consiste en une simple fusion destinée à le débarrasser de ses gangues. Pour le purifier entièrement, on le dissout dans l'acide azotique et l'on ajoute une grande quantité d'eau à la solution : le bismuth se précipite à l'état de sous-azotate, tandis que tous les métaux avec lesquels il était combiné restent en solution. On lave le précipité, on le dessèche et on le calcine dans un creuset avec du charbon. Après refroidissement, on trouve au fond du creuset un culot de bismuth très-pur.

Le bismuth a une couleur blanche qui tire un peu sur le rose. Il est dur et cassant au point de pouvoir être facilement pulvérisé. Il fond à 267° et peut cristalliser par voie de fusion sous forme de trémies pyramidales formées par des cristaux cubiques superposés. Ces cristaux, ordinairement recouverts d'une couche d'oxyde fort mince, présentent le phénomène des anneaux colorés. A une température très-élevée, le bismuth se volatilise. Sa densité est de 9,9.

Le bismuth ne s'oxyde pas à l'air sec; si l'air est humide, il se ternit un peu; sous l'influence simultanée de l'air et de la chaleur, il s'oxyde rapidement.

Le chlore peut se combiner rapidement au bismuth. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus n'agissent pas sur ce corps; l'acide sulfurique concentré le dissout à chaud en dégageant de l'anhydride sulfureux.

L'acide azotique le dissout à froid, en donnant naissance à du triazotate de bismuth.

Tous les sels solubles, dans lesquels le bismuth joue le rôle d'élément positif, sont décomposables par l'eau avec formation d'un sel basique qui se précipite, et mise en liberté d'une certaine quantité d'acide qui maintient une portion du sel neutre indécomposé.

Les sels de bismuth ne sont précipités ni par l'acide chlorhydrique,

ni par l'acide sulfurique. L'ammoniaque y détermine la formation d'un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité noir insoluble dans le sulfure d'ammonium et soluble dans l'acide azotique bouillant.

Le chlore se combine au bismuth en donnant un chlorure qui a pour formule $BiCl^3$. Ce chlorure est soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Une plus grande quantité d'eau décompose cette solution et en précipite un oxychlorure $BiOCl$ qui, avant d'être desséché, est représenté par la formule $2BiOCl + aq$. En calcinant le sous-azotate de bismuth préparé comme il a été dit plus haut, on obtient un oxyde dont la formule est Bi^2O^3. Cet oxyde est un anhydride basique. On peut aussi obtenir l'hydrate $BiHO^2$ en précipitant un sel soluble de bismuth par la potasse. Cet hydrate est le premier anhydride de l'hydrate inconnu BiH^3O^3.

L'hydrate précédent étant mêlé à une solution très-concentrée de potasse, et le mélange soumis à l'action d'un courant de chlore, il se sépare une matière rouge de sang qui, traitée par les acides, abandonne de l'acide bismuthique. Cet acide se transforme par l'action de la chaleur en anhydride bismuthique Bi^2O^5. Quant à l'acide normal, on ne sait pas bien auquel des divers acides phosphoriques il correspond. Une chaleur un peu forte transforme l'anhydride bismuthique en un oxyde intermédiaire Bi^3O^4, qui peut être envisagé comme un pyrobismuthate de bismuthyle si l'on double sa formule.

On a en effet $$\left.\begin{array}{l} BiO''' \\ | \\ BiO''' \end{array}\right\} \begin{array}{l} OBiO \\ OBiO \\ OBiO \\ OBiO \end{array} = Bi^6O^8.$$

En fondant le bismuth avec le soufre on obtient un sulfure Bi^2S^3, que l'on peut préparer aussi à l'état hydraté, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel de bismuth.

URANIUM $\left.\begin{array}{l} U^2 \\ U^2 \end{array}\right\}$

Poids atomique = 120 Poids moléculaire probable = 480

L'uranium s'obtient à l'état de liberté en décomposant à chaud son protochlorure par le potassium. L'uranium reste sous la forme d'une poudre gris foncé en partie agglomérée.

Chauffé au rouge blanc dans un creuset avec du chlorure de sodium, l'uranium devient blanc, jaunâtre, dur, semi-malléable. Sa

densité est alors de 18,4, il prend une teinte jaune au contact de l'air.

Il brûle dans le chlore lorsqu'il est à l'état pulvérulent, il s'unit également au soufre avec dégagement de lumière à la température d'ébullition de ce corps. Les acides le dissolvent avec dégagement d'hydrogène, et les solutions sont vertes lorsque l'acide n'est pas en même temps un agent oxydant.

L'uranium peut brûler à l'air avec une vive incandescence.

Il forme plusieurs composés avec l'oxygène, deux surtout sont intéressants. C'est le protoxyde UO et le sesquioxyde U^2O^3. Tous deux, en effet, à la manière du sesquioxyde d'antimoine, fonctionnent comme des anhydrides basiques. Le sesquioxyde fait cependant aussi fonction d'anhydride acide ; à chacun de ces deux oxydes correspond donc une série de sels et au sesquioxyde correspondent des uranates.

Nous ne nous occuperons ici que du sesquioxyde qui seul a une importance théorique.

Sesquioxyde d'uranium U^2O^3. Il existe un minéral, la pechblende de Bohême, qui est surtout composé d'uranium oxydé. Si l'on chauffe ce minéral avec de l'acide azotique, on obtient une solution jaune qui contient de l'azotate uranique. La solution évaporée à siccité laisse un résidu que l'on soumet à l'action de l'éther, ce liquide dissout l'azotate uranique et laisse les autres corps. On évapore l'éther à la température ordinaire, et l'on a ainsi l'azotate uranique pur. Il suffit de calciner ce sel à 250° pour le transformer en sesquioxyde d'uranium U^2O^3.

En évaporant à siccité une solution alcoolique d'azotate uranique, et lavant avec de l'eau le résidu de la réaction vive qui se manifeste à la fin de l'opération, M. Malaguti a obtenu un hydrate uranique $\left.\begin{matrix}UO\\H\end{matrix}\right\}O$. Cet hydrate est le premier anhydride de l'hydrate normal inconnu $\left.\begin{matrix}U'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

Les sels uraniques dérivent tous de ce premier anhydride par la substitution d'un radical acide à H. Ils ont donc pour formule générale $\left.\begin{matrix}UO\\R\end{matrix}\right\}O$. On n'en connaît aucun qui dérive de l'hydrate normal $\left.\begin{matrix}U'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ et qui ait pour formule $\left.\begin{matrix}U'''\\R^3\end{matrix}\right\}O^3$.

Ce fait analogue à celui que nous avons déjà eu l'occasion d'observer en nous occupant de l'antimoine n'a rien qui soit de nature à surprendre. Nous savons qu'à tous les hydrates basiques ou acides qui renferment plus de deux atomes d'hydrogène, correspondent des

anhydrides faisant encore fonction d'acides ou de bases, et susceptibles par conséquent de donner des sels. Or, selon les corps, tantôt c'est le groupement de l'hydrate normal qui est le plus stable ; dans ce cas, les principaux sels présentent ce groupement, et si l'on en obtient qui dérivent des anhydrides, ils sont instables et tendent sans cesse à revenir au groupement de l'hydrate normal ; tantôt, au contraire, c'est le groupement de l'anhydride qui a le plus de stabilité. Les sels présentent alors ce dernier groupement, et si quelquefois on en obtient qui dérivent de l'hydrate normal, ils tendent toujours à revenir au type de l'anhydride. Il peut même arriver que les corps appartenant au type de l'hydrate normal soient assez instables pour qu'aucun d'eux ne puisse être préparé.

Nous avons un exemple de ce premier ordre de faits dans l'acide phosphorique et ses sels. Nous avons un exemple du second dans les sels uraniques et antimonieux.

Autrefois, lorsque l'atomicité n'était point encore connue, lorsque nos conceptions actuelles n'étaient pas nées, on se rendait compte de la formation des sels d'une tout autre manière. On croyait que tous les corps de la nature sont formés de deux principes simples ou composés doués de polarité électrique contraire, et se saturant réciproquement.

Dans les sels oxygénés, par exemple, on admettait l'existence de deux groupes oxygénés séparés, dont l'un prenait le nom de base, et l'autre le nom d'acide. Cette théorie est connue dans l'histoire de la science sous le nom de théorie dualistique.

Dans cette théorie, le sulfate de potasse $\left.\begin{matrix} S\theta^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\}\theta^2$, je suppose, s'écrivait $K^2\theta,S\theta^3$, on y admettait l'existence de deux groupes tout formés, dont l'un $K^2\theta$ (anhydride basique) recevait le nom de base, tandis que l'autre $S\theta^3$ (anhydride acide) recevait le nom d'acide. Quant à nos acides normaux et à nos bases normales, c'étaient pour les dualistes des combinaisons d'un acide ou d'une base avec l'eau. Ils écrivaient l'acide sulfurique $S\theta^3,H^2\theta$ et la potasse $K^2\theta,H^2\theta$. Ils ne le pouvaient le plus souvent qu'en doublant des formules que des notions plus exactes sur les poids moléculaires nous ont démontré être plus simples, ou en acceptant pour *équivalents* des nombres moitié plus petits que nos poids atomiques actuels. Ainsi, l'acide azotique $AzH\theta^3$ ne pouvait être écrit que $Az^2\theta^5,H^2\theta = Az^2H^2\theta^6$, et alors la formule était le double de la formule vraie, ou $Az\theta^5,HO$, et

alors on faisait $O = 8$, tandis qu'en réalité, le poids atomique de l'oxygène est 16. Parmi les diverses raisons qui ont porté les chimistes à abandonner la théorie dualistique, celle-là est la plus forte. Cette théorie, en effet, ou est en désaccord avec nos poids moléculaires, ou est en désaccord avec nos poids atomiques.

Lorsque nous avons un anhydride basique qui renferme plusieurs atomes d'oxygène, nous disons aujourd'hui qu'à cet anhydride correspondent un hydrate maximum, et souvent des anhydrides renfermant encore de l'hydrogène; nous appelons les premiers hydrates, et les sels qui en dérivent, hydrates et sels normaux, pour différencier ces corps de tous ceux qui présentent le groupement des anhydrides. Nous savons de plus que quand le corps simple combiné avec l'oxygène a une atomicité impaire, l'hydrate se fait par double décomposition, et renferme autant d'oxhydryle que l'oxyde contenait d'oxygène, tandis que si l'atomicité est paire, l'hydrate se fait par addition et renferme autant de fois deux oxhydryles que l'oxyde contenait d'oxygène.

$$\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = Au'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta H\\\Theta H\end{matrix}\right.$$

Oxyde d'or. — Eau. — Hydrate d'or au maximum

$$Ba''\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = Ba''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de barium. — Eau. — Hydrate de barium.

Or, comme les sels normaux proviennent de la substitution d'un radical acide à l'hydrogène typique des bases normales, on voit qu'il y a une relation entre le nombre d'atomes d'oxygène que renferme un oxyde basique, et le nombre de radicaux acides, qui font partie des sels normaux neutres dérivés de ces oxydes.

Ainsi, dans le cas des oxydes renfermant des éléments d'atomicité impaire, les sels normaux neutres doivent renfermer autant de fois le radical d'un acide monoatomique que ces oxydes renfermaient d'oxygène. Ils en doivent renfermer un nombre double dans le cas des oxydes basiques renfermant des éléments d'atomicité paire.

$K^2\Theta$	$K\Theta Az\Theta^2$
Anhydride potassique.	Azotate potassique.
$Ba''\Theta$	$Ba''\left\{\begin{matrix}\Theta Az\Theta^2\\\Theta Az\Theta^2\end{matrix}\right.$
Anhydride barytique.	Azotate barytique.

Pour les dualistes, cette différence entre la constitution des sels qui renferment des éléments d'atomicité impaire, et ceux qui renfer-

ment des éléments d'atomicité paire n'existait pas. Ne connaissant pas l'atomicité, ils doublaient les premiers ou dédoublaient les seconds et tout devenait semblable. Ainsi les sels que nous avons pris pour exemple devenaient pour eux ou :

Ou .	$K^2\Theta$ Oxyde de potassium.	$K^2\Theta,Az^2\Theta^5$ Azotate de potasse.
	$Ba\Theta$ Oxyde de barium.	$Ba\Theta Az^2\Theta^5$ Azotate barytique.
	KO Oxyde de potassium.	KO,AzO^5 Azotate de potasse.
	BaO Oxyde de barium.	BaO,AzO^5 Azotate de baryte.

en faisant dans le second cas $O=8$ et $Ba=68,5$ au lieu de $\Theta=16$ et $Ba=137$.

Comme on le voit, à l'aspect de ces formules dualistiques, la quantité d'acide contenu dans un sel neutre normal, était toujours égale au nombre d'atomes d'oxygène contenu dans la base ; de là cette loi de Richter :

Dans les sels neutres [neutres normaux(*)], il y a un rapport constant entre l'acide et l'oxygène de la base.

Loi que Berzelius exprimait ainsi : Pour un même genre de sels neutres, il y a un rapport constant entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base.

Ainsi l'azotate de potasse étant pour les dualistes KO,AzO^5, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est 1 : 5 ; ce même rapport devant se rencontrer dans tous les azotates neutres, si la base contient O^2 l'acide devra contenir O^{10}, c'est-à-dire que le sel devra renfermer deux fois AzO^5. Si la base contient O^3, le sel devra renfermer $3AzO^5$ et ainsi de suite.

Ainsi, par exemple, l'azotate neutre de potasse étant KO,AzO^5, l'azotate neutre de fer au maximum était $Fe^2O^3,3AzO^5$, et aurait été $Fe^4O^6,6AzO^5$, si l'on avait admis alors, pour le sesquioxyde de fer, un équivalent égal à son poids moléculaire, qui est 160, au lieu de lui assigner un équivalent de 80.

Les oxydes d'antimoine et d'uranium ne rentrant plus dans la théorie, étaient une véritable exception. Ces oxydes renfermant O^3, devaient en effet, conformément à la loi de Richter, s'unir à trois équi-

(*) C'est-à-dire dérivant d'un hydrate normal ou saturé.

valents d'un acide quelconque pour former des sels neutres, et en réalité ils ne s'unissaient qu'à un seul équivalent d'acide.

Pour expliquer cette anomalie, M. Peligot admit que dans le sesquioxyde d'uranium U^2O^3 (*), les trois équivalents d'oxygène ne sont pas au même état : deux formant avec l'uranium le radical composé U^2O^2, et l'autre étant combiné à ce radical, comme il l'est aux métaux dans les autres oxydes, les sels et l'hydrate d'uranium devenaient alors U^2O^2O,HO et U^2O^2O,A (A étant un acide quelconque). Le rapport normal se trouvait ainsi rétabli, ce rapport devant exister, non entre l'oxygène de l'acide et la totalité de l'oxygène de la base, mais entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène fondamental de la base, c'est-à-dire l'oxygène dont la présence donne au corps ses propriétés basiques.

Avec les poids atomiques de l'uranium $Ʉ=120$ et de l'oxygène $Θ=16$, le radical U^2O^2 devient $ɄΘ$; nous pouvons donc transporter la théorie de M. Peligot dans nos formules actuelles, et nous demander si vraiment le radical $ɄΘ$ fonctionne dans les sels uraniques.

La présence du radical $ɄΘ$ dans les sels uraniques n'est pas douteuse, et nous n'avons exprimé rien autre que cette idée en disant que ces sels dérivent du premier anhydride de l'hydrate normal inconnu. Les anhydrides se font, en effet, par la substitution de $Θ$ à $2(ΘH)$ dans un hydrate. Si donc l'hydrate normal est $U'''\left\{\begin{matrix}ΘH\\ΘH\\ΘH\end{matrix}\right.$, le premier anhydride sera $Ʉ'''\left\{\begin{matrix}Θ''\\ΘH\end{matrix}\right.$, formule qui peut être encore écrite $\left.\begin{matrix}ɄΘ'\\H\end{matrix}\right\}Θ$, pour montrer que l'hydrogène typique y est uni à l'uranyle $ɄΘ'$ par l'intermédiaire de l'oxygène.

Le groupement de l'hydrate $\left.\begin{matrix}ɄΘ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ est si stable que le chlorure même lui correspond. En effet, en soumettant le sesquioxyde d'uranium à l'action du chlore, on n'obtient pas le chlorure $Ʉ'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ $=Ʉ'''Cl^3$, mais bien l'oxychlorure $Ʉ'''\left\{\begin{matrix}Θ''\\Cl\end{matrix}\right.=ɄΘCl$.

Les quelques considérations théoriques que nous venons de nous permettre à l'occasion de l'uranium, montrent combien nos théories actuelles sont plus larges que les théories anciennes, puisque tels faits y rentrent comme ordinaires et normaux, qui dans ces dernières ne pouvaient être admis qu'à titre d'exception.

(*) U. = 60 O = 8.

Le sesquioxyde d'uranium est d'un jaune vif; fortement chauffé, il perd une portion de son oxygène, et se transforme en un oxyde vert U^3O^4. Il se dissout facilement dans les acides en formant des sels jaunes, et dans les solutions alcalines en formant des uranates, où l'uranyle fonctionne comme un radical acide. Si on le mélange avec du charbon, et qu'on chauffe ce mélange dans un courant d'hydrogène, il se forme du protoxyde d'uranium UO, ou plutôt U^2O^2; dans un courant de chlore, le même mélange donne du chlorure UCl^2 ou plutôt U^2Cl^4.

Le protoxyde placé dans une solution d'azotate d'argent donne un dépôt d'argent métallique et un sel uranique, il se comporte donc comme le ferait une lame de zinc.

$$2\left(\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix}UO\\UO\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}AzO^{2\prime}\\UO'\end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}$$

Azotate d'argent. — Protoxyde d'uranium. — Azotate uranique. — Argent.

Caractères distincts des sels d'uranium. Les sels au minimum, (sels dérivés du protoxyde, tels que le protochlorure U^2Cl^4) sont verts; ils donnent, avec les alcalis caustiques et l'ammoniaque, un précipité gélatineux noir brun, que l'air jaunit en le faisant passer à l'état d'hydrate au maximum.

Les sels uraniques $\left(\text{sels dérivés de l'hydrate } \begin{matrix}UO\\H\end{matrix}\Big\} O\right)$ sont jaunes, les alcalis font naître dans leurs dissolutions un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Leurs dissolutions alcooliques exposées au soleil verdissent, parce qu'ils se réduisent en sels au minimum en perdant de l'oxygène.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES PENTATOMIQUES.

Le caractère fondamental des métalloïdes de cette famille, c'est qu'ils sont pentatomiques; ils peuvent s'unir à cinq ou à trois atomes monoatomiques, en formant des combinaisons qui appartiennent aux deux types $R'''X^3$ et R^vX^5.

Il est remarquable que lorsqu'un seul radical monoatomique entre en combinaison avec un de ces corps, le composé a une grande tendance à affecter le groupement RX^3, tandis que lorsque deux radicaux différents interviennent en même temps, c'est le groupe RX^5 qui se forme de préférence.

Le bismuth et l'uranium font exception aux lois précédentes: ils

ne forment jamais de composés correspondants à la formule RX^5. Néanmoins, si l'on considère qu'à partir de l'azote, la stabilité des composés dont nous parlons va en décroissant; si l'on considère, de plus, que les combinaisons du bismuth et de l'uranium avec l'oxygène présentent les plus étroites relations avec les combinaisons oxygénées de l'antimoine, on est obligé d'admettre que le bismuth et l'uranium appartiennent à la famille des métalloïdes pentatomiques, et que si l'on ne connaît pas ceux de leurs composés qui répondraient à la formule RX^5, c'est qu'ils sont trop instables pour qu'on ait pu les préparer.

Ceux de ces métalloïdes qui se combinent à l'hydrogène donnent des composés dont la formule est RH^3. Lorsque le radical R est de l'azote, le composé se combine avidement aux acides pour passer au groupement RX^5.

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl}$$

Si le radical R est du phosphore, la réaction précédente n'est plus possible qu'avec les acides bromhydrique et iodhydrique, et encore les composés formés sont-ils instables.

L'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié ne s'unissent jamais ni aux hydracides, ni aux oxacides. C'est seulement lorsque leur hydrogène a été remplacé par des radicaux organiques que le groupement peut se compléter par la fixation de deux nouveaux radicaux monoatomiques.

Nous savons que les radicaux polyatomiques ont la faculté de s'accumuler dans les molécules en perdant une fraction de leur capacité de saturation égale à $2n-2$, en appelant n le nombre d'atomes accumulés dans une même molécule Nous savons aussi que tout composé qui contient des radicaux monoatomiques peut perdre successivement : une, deux, trois.... n molécules de ces derniers, en donnant naissance à des corps non saturés. D'après ce principe, un corps de cette famille devrait pouvoir donner naissance, avec les radicaux monoatomiques, aux composés suivants :

RX^5 — RX^3 — RX
R^2X^8 — R^2X^6 — R^2X^4 — R^2X^2
R^3X^{11} — R^3X^9 — R^3X^7 — R^3X^5 — R^3X^3 — R^3X
R^4X^{14} — R^4X^{12} — R^4X^{10} — R^4X^8 — R^4X^6 — R^4X^4 — R^4X^2
etc.

On connaît très-peu de ces produits de condensation ; pourtant il y a deux composés du phosphore et un composé de l'arsenic qui correspondent évidemment à deux de ces formules. Ce sont l'hydrogène phosphoré liquide P^2H^4, l'hydrogène phosphoré solide P^4H^2 et l'arséniure d'hydrogène solide As^4H^2.

Les métalloïdes pentatomiques peuvent aussi s'unir à l'oxygène et aux radicaux diatomiques en général. Ces derniers radicaux ayant la faculté de s'accumuler indéfiniment, la quantité des composés possibles est ici innombrable. Cependant, comme l'addition d'un nombre quelconque d'atomes d'un radical d'atomicité paire à un de ces métalloïdes ne peut donner qu'un radical composé d'atomicité impaire, et que ces radicaux ne peuvent exister à l'état de liberté, l'oxygène et ses congénères ne devraient se combiner aux corps de la famille de l'azote qu'à la condition, pour le composé formé, de contenir deux atomes du métalloïde pentatomique (nous parlons des composés isolables et non des radicaux qui peuvent fonctionner dans les combinaisons). Toutefois, à cette règle si conforme à tout ce que nous connaissons, il y a deux exceptions : celle du protoxyde d'azote, dont la formule est $Az\Theta$ et non $Az^2\Theta^2$, et celle de l'hypoazotide, dont la formule est $Az\Theta^2$ et non $Az^2\Theta^4$.

APPENDICE AUX MÉTALLOÏDES.

Air atmosphérique. La composition qualitative de l'air atmosphérique fut déterminée pour la première fois par Lavoisier, au moyen de l'expérience que nous allons décrire.

Lavoisier prit un ballon B (*fig.* 29), dont il recourba deux fois le col très-long ; dans le ballon il plaça du mercure et il engagea l'extrémité libre du col sous une cloche pleine d'air E, placée sur une cuve à mercure D. L'air contenu dans le ballon pouvait librement communiquer avec celui que renfermait la cloche.

L'appareil étant ainsi disposé, Lavoisier chauffa pendant douze jours le ballon, à une température voisine du point d'ébullition du mercure. Il observa : 1° que le mercure du ballon se recouvrait d'une couche rouge ; 2° que le volume d'air de la cloche diminuait.

Après douze jours, le volume gazeux ne diminuant plus et la couche rouge ne paraissant plus augmenter, Lavoisier arrêta l'opération.

Il reconnut alors que le gaz renfermé dans la cloche avait les propriétés que nous avons décrites comme appartenant à l'azote. Il re-

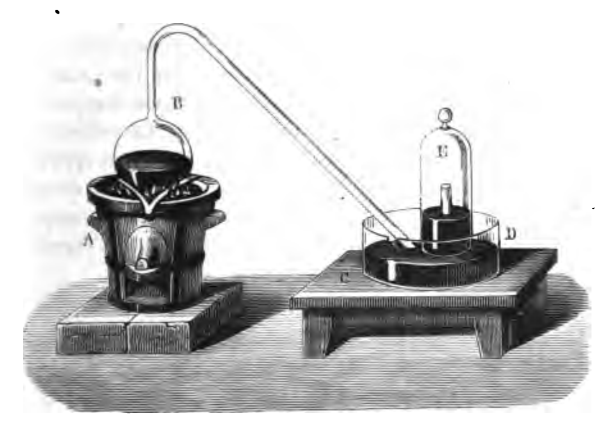


Fig. 29.

cueillit, d'un autre côté, la couche rouge qui s'était produite, et il a chauffa fortement dans un petit tube fermé à une de ses extrémités. Le mercure se régénéra, et il se dégagea un gaz auquel Lavoisier reconnut les propriétés que nous avons dit appartenir à l'oxygène.

Cette expérience démontra que l'air est composé de deux gaz auxquels Lavoisier donna les noms que nous leur donnons encore aujourd'hui; mais elle ne pouvait fixer que très-approximativement sa composition quantitative. C'est à quoi s'appliquèrent les expérimentateurs qui suivirent. De nombreux procédés ont été successivement employés.

Analyse de l'air par le phosphore. On place sur une cuve à mercure (*fig.* 30) une petite cloche graduée contenant une quantité d'air mesurée; on introduit dans cette cloche une boule de phosphore supportée par un fil de fer, et l'on abandonne l'appareil à lui-même jusqu'à ce que le volume gazeux ne diminue plus; ce qui exige souvent un assez long temps. A la fin, on agite un peu pour que la vapeur de phosphore se précipite, et l'on mesure le volume restant, qui est de l'azote. On peut, au lieu d'opérer comme il vien

d'être dit, chauffer un morceau de phosphore dans une cloche courbe (*fig.* 31) avec une petite lampe à alcool que l'on tient à la main. La combinaison de l'oxygène et du phosphore est alors très-rapide. On doit opérer sur un vase plein d'eau, afin que les acides provenant de l'oxydation du phosphore puissent se dissoudre.

De quelque manière qu'on opère, on trouve que 100^{cc} d'air laissent un résidu de 79^{cc}, ce qui donne 21^{cc} pour l'oxygène disparu.

Analyse de l'air par le cuivre et les acides. En présence des acides, le cuivre absorbe l'oxygène. Si donc, dans une éprouvette qui renferme un volume d'air connu, on place une lame de cuivre humectée avec de l'acide sulfurique, après un certain temps, le métal aura absorbé tout l'oxygène, et il ne restera dans l'éprouvette que de l'azote pur qu'on pourra mesurer.

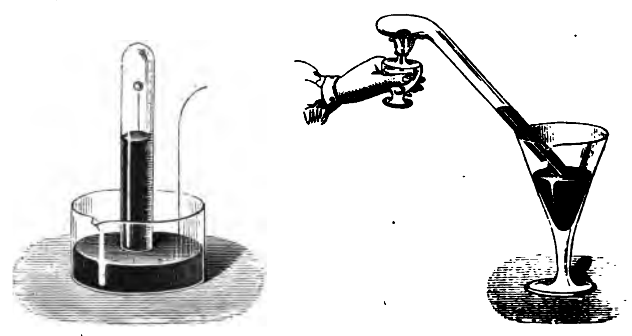


Fig. 30. Fig. 31.

Procédé par l'acide pyrogallique et la potasse. Au contact de la potasse, l'acide pyrogallique absorbe l'oxygène. On n'a donc qu'à agiter un tube plein d'air placé sur le mercure, après y avoir introduit successivement, au moyen d'une pipette courbe, de l'acide pyrogallique et de la potasse, et à mesurer le gaz qui reste après l'absorption. Ce gaz consiste en azote pur. Par différence on détermine l'oxygène.

Procédé eudiométrique. On introduit dans un eudiomètre un volume mesuré d'air atmosphérique V, et un volume également mesuré d'hydrogène V′, ce qui donne pour le volume du mélange la somme $V + V'$.

On fait passer l'étincelle électrique, et après l'explosion on mesure le gaz qui reste, soit son volume V''; $V + V' - V''$ représente le gaz disparu par la combustion. Or le gaz disparu est passé à l'état d'eau, et le mélange d'hydrogène et d'oxygène capable de se transformer intégralement en eau renferme $\frac{1}{3}$ d'oxygène. Donc le volume V d'air renfermait $\frac{V + V' - V''}{3}$ d'oxygène et $V - \frac{V + V' - V''}{3}$ d'azote.

On trouve par ce procédé, comme lorsqu'on fait l'analyse au moyen du phosphore, que l'air contient en centièmes :

Oxygène.	21 volumes.
Azote.	79

Procédé de MM. Dumas et Boussingault. Dans cette méthode, les éléments constituants de l'air sont dosés en poids. De plus, on pourrait, au besoin, déterminer dans la même expérience, non-seulement l'oxygène et l'azote, mais encore l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau que l'air renferme.

L'appareil se compose (*fig.* 32) : 1° d'un grand ballon A, garni à sa partie supérieure d'une armature en cuivre portant un robinet pneumatique R, au-dessus duquel est mastiqué un tube de verre coudé B. 2° Ce tube est en communication par l'intermédiaire d'un robinet de cuivre R', ajusté, à l'aide de caoutchoucs, avec un autre tube plus grand en porcelaine, placé sur une grille de tôle C. 3° Le tube de porcelaine est fermé à l'autre extrémité par un robinet R'', au moyen duquel il communique avec une série de tubes en U et de tubes de Liebig pleins soit de potasse liquide, soit d'acide sulfurique, soit de pierre ponce humectée de potasse, soit de pierre ponce humectée d'acide sulfurique, soit de potasse solide. Ces tubes sont destinés à absorber l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau.

Avant l'opération on fait le vide dans le ballon A, après quoi on en détermine le poids p. On remplit le tube de porcelaine de tournure de cuivre, puis on y fait le vide et l'on en détermine le poids p', enfin, si l'on veut doser l'eau et l'anhydride carbonique, on pèse l'ensemble des appareils à potasse et l'ensemble des appareils à acide sulfurique.

Cela fait, on monte l'appareil. On chauffe au rouge le tube qui renferme le cuivre métallique, puis on ouvre le robinet R'', en ayant soin de ne faire entrer l'air que lentement. Lorsque ce tube est plein de gaz, ce que l'on reconnaît à ce qu'aucune bulle d'air ne passe plus dans les tubes à boules, on ouvre le robinet R'. L'air se précipite

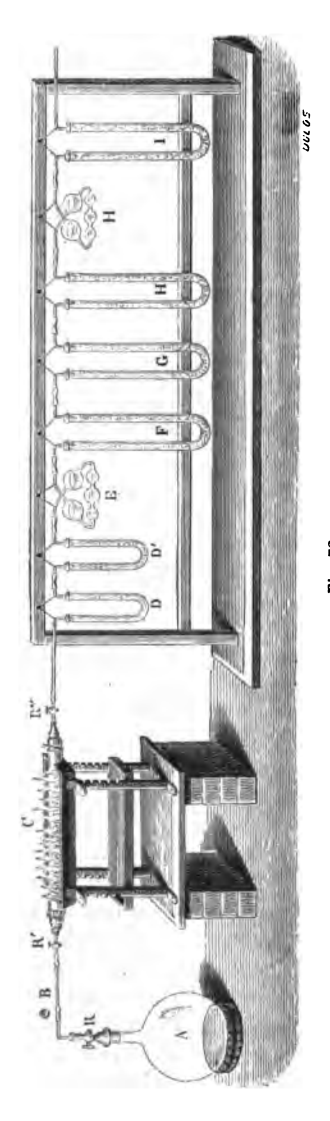


Fig. 32.

alors dans le ballon. Enfin, quand l'air cesse de passer, on ferme les robinets R, R' et R'' et l'on démonte l'appareil.

L'air, en passant sur le cuivre chauffé au rouge, abandonne son oxygène au métal, de sorte que le tube de porcelaine contient à la fin de l'opération tout l'oxygène de l'air décomposé. Quant à l'azote, il remplit à la fois ce tube et le ballon A.

On pèse le ballon A plein d'azote. Soit P son poids; $P - p$ représente le poids de l'azote qu'il renferme.

On pèse également le tube de porcelaine plein d'azote, soit P' son poids. On y fait ensuite le vide et on en détermine le poids P''. $P' - P''$ indique la quantité d'azote que renfermait ce tube, et par suite la quantité totale d'azote est : $P - p + P' - P''$.

D'un autre côté, $P'' - p'$ représente le poids de l'oxygène fixé sur le cuivre.

Enfin représentons par Q et par Q' le poids de l'eau et de l'anhydride carbonique condensés dans les tubes placés en avant de l'appareil.

Le poids de l'air décomposé, étant nécessairement égal à la somme de celui des divers éléments qui le constituent, est donc :

$$P - p + P' - P'' + P'' - p' + Q + Q'.$$

On connaît donc les poids d'a-

zote, d'oxygène, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau contenus dans un poids d'air déterminé. On n'a plus qu'à transformer ces nombres en volumes par le calcul, en se basant sur les densités de l'oxygène et de l'azote.

MM. Dumas et Boussingault ont démontré de cette manière que l'air contient en poids :

Oxygène.	23
Azote.	77

et en volumes :

Oxygène. . . .	20,8
Azote.	79,2

L'anhydride carbonique et la vapeur d'eau entrent dans l'air en proportion variable. En moyenne, ce fluide contient de 3 à 6 dix-millièmes du premier de ces corps, et 6 à 9 millièmes du second.

Lorsque, après avoir débarrassé l'air de tout l'anhydride carbonique qu'il renferme et l'avoir mêlé à de l'hydrogène, on le soumet à l'étincelle électrique, on constate qu'il se forme une très-petite quantité d'anhydride carbonique qui blanchit l'eau de chaux. Cette expérience démontre qu'outre l'anhydride carbonique, l'air renferme un autre principe carboné combustible dont la nature n'est pas connue. On a également démontré dans l'air des traces d'ammoniaque et M. Barral y a même signalé la présence d'une substance phosphorée.

Après avoir constaté l'invariabilité de la proportion qui existe entre l'oxygène et l'azote de l'air, il reste à rechercher si ces corps y sont combinés ou simplement mélangés.

L'air doit être considéré comme un mélange par les raisons qui suivent :

1° Dans les combinaisons des gaz on observe toujours un rapport simple entre les volumes des gaz combinés et celui du composé formé. De plus, la combinaison s'accompagne constamment de contraction, à moins que les deux gaz qui s'unissent n'entrent dans la combinaison sous des volumes égaux. Or, il n'y a aucun rapport simple entre les volumes d'azote et d'oxygène que l'air contient, et la somme de ces volumes représente exactement le volume de l'air sans contraction aucune.

2° Lorsqu'on mêle de quantités d'azote et d'oxygène égales à

celles qui constituent l'air, on obtient de l'air doué de toutes ses propriétés. Cependant les thermomètres les plus sensibles ne peuvent démontrer aucune élévation de température, et les électroscopes les plus délicats aucun développement d'électricité. Or, dans toute combinaison, il y a élévation de température et développement d'électricité.

3° Dans l'air, l'azote et l'oxygène conservent les solubilités qui leur sont propres, et comme l'oxygène est plus soluble que l'azote, l'air qu'on retire de l'eau est plus riche en oxygène que l'air ordinaire. Ce phénomène ne pourrait se produire si l'air était une combinaison, car alors les deux gaz qui le constituent auraient perdu chacun leur solubilité pour acquérir une solubilité commune.

4° On sait que le pouvoir réfringent des gaz composés est toujours plus grand ou plus petit que la somme de ceux de leurs éléments. L'air, au contraire, a un pouvoir réfringent qui est égal à la somme du pouvoir réfringent de ses éléments.

L'air doit en grande partie l'invariabilité de sa constitution à sa masse énorme, qui rend les variations peu appréciables. Il la doit aussi à l'action des végétaux, dont les parties vertes décomposent l'anhydride carbonique sous l'influence de la radiation solaire et rendent l'oxygène à l'atmosphère. Toutefois la quantité de l'anhydride carbonique produit paraît être supérieure à celle de l'oxygène rendu, de sorte que l'invariabilité observée ne serait qu'apparente et tiendrait seulement au petit nombre d'années qui se sont écoulées depuis que l'on connaît la composition de l'air.

Il est probable qu'avant l'apparition des animaux sur le globe, alors que la végétation existait seule, la composition de l'air se modifiait d'une manière inverse, c'est-à-dire que la proportion d'anhydride carbonique allait diminuant et la proportion d'oxygène augmentant.

Ne serait-il pas possible qu'après une immense période d'années l'air devînt impropre à la respiration des animaux, de sorte que de nouveau la végétation existerait seule sur ce globe pendant une longue série de siècles, jusqu'à ce que ces êtres eussent rendu l'air une seconde fois propre à la respiration des animaux.

Il est même possible qu'avant l'époque extrêmement éloignée où probablement toute vie disparaîtra de la surface de la terre, plusieurs périodes semblables puissent se succéder.

MÉTAUX

CLASSIFICATION.

Jusqu'ici la classification que l'on trouve dans les livres est tout artificielle; elle a été crée par M. Thenard; elle est basée sur l'action que la chaleur exerce sur les oxydes métalliques, et sur la propriété qu'ont les métaux de décomposer l'eau à des températures plus ou moins élevées, ou de ne pas la décomposer du tout.

Les métaux sont d'abord rangés en deux sections; la première renferme ceux dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule, et la seconde ceux dont la chaleur suffit à décomposer les oxydes.

PREMIÈRE SECTION.

Métaux dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule.

Cette section renferme les cinq classes suivantes :

1re Classe. — *Métaux décomposant l'eau à froid.*

Potassium.	Barium.
Sodium.	Strontium.
Lithium.	Calcium.

Les trois premiers de ces métaux ont reçu le nom de métaux alcalins, et les trois derniers le nom de métaux alcalino-terreux. Il faudrait joindre à cette classe le césium et le rubidium.

2e Classe. — *Métaux décomposant l'eau à* $+100°$.

Magnésium.	Erbium.
Cérium.	Terbium.
Lanthane.	Zirconium.

Didyme. Thorinium.
Glucinium. Aluminium.
Yttrium.

Ces métaux sont généralement connus sous le nom de métaux terreux.

3° Classe. — *Métaux décomposant l'eau au rouge et dégageant de l'hydrogène à froid sous l'influence des acides étendus.*

Manganèse. Cobalt.
Zinc. Vanadium.
Fer. Cadmium.
Nickel. Chrome.

4° Classe. — *Métaux décomposant l'eau au rouge et ne dégageant pas d'hydrogène à froid au contact des acides.*

Étain. Tungstène.
Antimoine. Pélopium.
Uranium. Niobium.
Titane. Tantale.
Molybdène. Osmium.

5° Classe. — *Métaux ne décomposant l'eau qu'au rouge blanc et ne dégageant pas d'hydrogène à froid sous l'influence des acides.*

Cuivre. Bismuth.
Plomb.

DEUXIÈME SECTION.

Métaux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur seule.

Cette section ne renfermait qu'une seule classe dans la classification primitive de M. Thenard; elle a été divisée en deux par M. Regnault.

6e Classe. — *Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, susceptibles d'absorber l'oxygène à une certaine température, et dont une chaleur plus intense réduit les oxydes.*

Mercure.	Rhodium.

7e Classe. — *Métaux n'absorbant l'oxygène à aucune température, ne décomposant jamais l'eau et dont les oxydes sont réductibles par la chaleur.*

Argent.	Palladium.
Or.	Ruthénium.
Platine.	Iridium.

Cette classification que nous ne donnons qu'au point de vue historique, ne suffit plus aujourd'hui.

1° Dans plusieurs classes figurent des corps qui doivent être rangés parmi les métalloïdes. La quatrième classe en est composée presque complétement, et peut-être même complétement, car il est bien possible qu'on doive placer le pélopium à côté du tantale, et que le tungstène, le molybdène et l'osmium passent au rang de métalloïdes.

2° Des corps qui ont dans leurs propriétés des analogies manifestes sont éloignés les uns des autres par suite d'une différence observée dans des caractères d'une valeur secondaire. C'est ainsi que des corps comme l'aluminium et le fer sont placés dans des classes différentes, bien que présentant de très-grandes ressemblances.

3° Même au point de vue arbitraire où s'est placé son auteur, cette classification veut être refaite. Des corps tels que l'aluminium et le magnésium, qui y figurent comme décomposant l'eau à 100°, ne la décomposent en réalité qu'au rouge, ainsi que MM. Sainte-Claire Deville et Debray l'ont démontré.

La classification rationnelle serait celle qui grouperait les métaux d'après leur atomicité. En laissant de côté l'osmium et le pélopium, qui, selon toute apparence, sont des métalloïdes ; l'indium et le wasium, dont l'atomicité ne saurait être soupçonnée, et dont l'existence n'est même pas certaine, on pourrait adopter la classification suivante :

1re Classe. — *Métaux monoatomiques.*

Argent.	Potassium.
Lithium.	Rubidium.
Sodium.	Césium.

2e Classe. — *Métaux diatomiques.*

Calcium.	Erbium.
Barium.	Terbium.
Strontium.	Thorinium.
Magnésium.	Zinc.
Cérium.	Cadmium.
Lanthane.	Cuivre.
Didyme.	Mercure.
Ytrium.	

3e Classe. — *Métaux triatomiques.*

Or.	Vanadium.
Thallium.	

4e Classe. — *Métaux tétratomiques.*

Aluminium.	Cobalt.
Glucinium.	Nickel.
Manganèse.	Plomb.
Fer.	Platine.
Chrome.	Palladium

5e Classe. — *Métaux pentatomiques.*

Jusqu'ici on ne connaît aucun métal appartenant à cette classe.

6e Classe. — *Métaux hexatomiques.*

Molybdène.	Rhodium.
Tungstène.	Ruthénium.
Iridium.	

Nous disions dans la première édition de cet ouvrage :

« Cette classification est peut-être un peu hardie; plusieurs métaux y sont rangés comme tétratomiques dont on n'a jamais obtenu des composés correspondant à la formule MX^4, mais seulement les composés M^2X^6. Plusieurs même figurent dans cette classe sans qu'on connaisse jusqu'ici leurs composés de ce dernier ordre. Dans la 6me classe, nous avons placé l'iridium et le ruthénium, dont les hexachlorures et bromures ne sont point connus.

« Mais si l'on admet, comme j'ai été le premier à le faire, que l'atomicité apparente d'un corps doive être distinguée de son atomicité réelle, celle-ci pouvant être empêchée de se manifester par suite de la faiblesse des affinités; si l'on admet, de plus, que lorsque deux corps paraissent avoir une atomicité différente, on peut cependant les considérer comme ayant une atomicité égale s'ils présentent de grandes analogies dans leurs propriétés, on n'hésitera plus à accepter la classification qui précède

« L'azote, en se combinant à l'hydrogène, au chlore et aux autres métalloïdes monoatomiques, forme seulement des composés correspondant à la formule AzX^3, tandis que le phosphore forme avec le chlore le composé PCl^5.

« Supposons que les acides qui se combinent à l'ammoniaque et complètent le groupement AzX^5 fussent inconnus, l'azote serait dit triatomique et le phosphore pentatomique.

« Partant d'ailleurs de la pentatomicité constatée du phosphore, on pourrait considérer l'azote comme pentatomique, et, de fait, on serait dans le vrai, puisque nous savons par les sels ammoniacaux que telle est l'atomicité de ce corps.

« Je suppose que, pour un grand nombre de corps, nous sommes dans la position où nous serions vis-à-vis de l'azote, si les sels ammoniacaux étaient inconnus et j'établis l'atomicité de ces corps en me basant sur les relations qu'ils présentent avec d'autres corps dont l'atomicité n'est pas douteuse.

« Je me base également sur ce fait que deux atomes d'une atomicité quelconque en se combinant entre eux, perdent deux unités de leur force attractive, pour affirmer qu'un corps qui donne des composés de l'ordre M^2X^6 est tétratomique. Il est, en effet, nécessaire que M soit tétratomique pour que le groupe M^2 puisse avoir une atomicité égale à 6.

« Je sais que mon raisonnement repose sur des hypothèses. Mais

quand n'en fait-on pas dans la science? La théorie atomique elle-même est-elle autre chose qu'une hypothèse?

« Mon hypothèse rend bien compte de tous les faits, elle permet de sortir enfin de l'ornière en rejetant la vieille classification des métaux et en en adoptant une nouvelle. Cela seul est un titre qui doit la faire prendre en considération. »

Depuis cette première édition, l'expérience est venue justifier notre hypothèse. M. Niklès ayant réussi à donner de la stabilité aux chlorures métalliques qui en ont le moins, en les combinant avec les éthers, a démontré l'existence du chlorure de manganèse $MnCl^4$. La tétratomicité du manganèse est donc aujourd'hui certaine, et l'analogie ne permet plus de douter que les métaux du même groupe ne soient tétratomiques comme lui.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX.

Les métaux sont tous opaques; mais, semblable à toutes les propriétés qu'il nous est donné d'observer, cette opacité a des limites: réduits à une extrême ténuité, les métaux sont translucides. C'est ainsi que les feuilles d'or dont se servent les doreurs laissent passer une lumière verte.

La couleur des métaux vus par transmission doit être complémentaire de celle qu'ils ont lorsqu'on les regarde par réflexion; cela conduit à admettre pour l'or vu par réflexion une couleur rouge, puisque le rouge est complémentaire du vert. Cette conclusion semble contraire aux faits.

Néanmoins, si l'on fait réfléchir 8 ou 10 fois un rayon de lumière sur la surface de l'or avant de le recevoir dans l'œil, on s'aperçoit que le métal acquiert une couleur rouge qui ne pouvait être observée après une seule réflexion, et qui est cependant sa vraie couleur. La couleur d'un corps vu par réflexion dépend, en effet, de ce que le corps absorbe les rayons dont l'ensemble forme une nuance complémentaire de celle ainsi observée. Si l'absorption de ces rayons est facile, une seule réflexion suffit pour donner au corps la nuance qu'il doit acquérir, mais si cette absorption est difficile, le corps n'acquiert sa couleur définitive qu'après que le même rayon a été réfléchi plusieurs fois. C'est le cas de l'or et de quelques autres métaux, tels que : le cuivre, qui est rouge écarlate; l'argent, qui est

jaune; le zinc, qui est bleu indigo; le fer, qui est violet, etc., contrairement à ce que semble démontrer l'observation ordinaire.

Presque tous les métaux peuvent cristalliser, et c'est ordinairement, dans le système régulier qu'ils cristallisent, mais tous n'ont pas la même tendance à affecter une structure cristalline. Généralement la propriété de prendre facilement une structure cristalline diminue d'autant leur ténacité, c'est-à-dire leur résistance à la traction.

Parmi les métaux, les uns peuvent être amenés à l'état de feuille mince, lorsqu'on les fait passer entre des cylindres tournant en sens inverse, ou lorsqu'on les bat vivement avec un marteau à tête plate; on les dit alors malléables. D'autres, au contraire, se brisent toutes les fois qu'on cherche à les aplatir; on les dit cassants. Les premiers seuls peuvent être utilisés à l'état isolé.

Les métaux malléables peuvent non-seulement être réduits en lames, mais encore être étirés en fils. On se sert pour cela d'une plaque d'acier percée d'une série de trous de plus en plus fins; cet appareil a reçu le nom de filière. Après avoir grossièrement arrondi le métal on l'amincit à une de ses extrémités, soit à l'aide d'un marteau, soit au moyen de la lime, on introduit cette partie amincie dans le plus grand trou de la filière. On la saisit de l'autre côté avec une pince et l'on tire dessus jusqu'à ce que tout le métal soit passé. En répétant ensuite successivement cette opération, au moyen de tous les trous de la filière, on obtient des fils d'une grande ténuité.

Pour certains métaux, on peut même dépasser cette limite. Enferme-t-on un fil très-fin de platine, dans un cylindre d'argent, et tire-t-on ce dernier à la filière, on obtient un fil d'un diamètre égal à celui du fil de platine primitif. Le pourtour de ce fil est en argent mais au centre est un axe de platine; en le faisant bouillir avec de l'acide azotique on dissout l'argent et il reste un fil de platine d'une ténuité inimaginable.

Pour être tirés à la filière, les métaux doivent présenter de la ténacité, sinon ils ne peuvent résister à la traction sans se rompre. Il en résulte que tous les métaux qui peuvent être réduits à l'état de lames minces ne peuvent point être réduits à l'état de fils très-fins. Pour distinguer ces deux propriétés, on a conservé à la première le nom de *malléabilité* et l'on a donné à la seconde celui de *ductilité*.

Cette différence ressort du tableau suivant, où un certain nombre

de corps sont successivement disposés dans l'ordre de leur plus grande malléabilité et de leur plus grande ductilité.

ORDRE DE PLUS GRANDE MALLÉABILITÉ.

1° Or.	6° Plomb.
2° Argent.	7° Zinc.
3° Cuivre.	8° Fer.
4° Étain.	9° Nickel.
5° Platine.	

ORDRE DE PLUS GRANDE DUCTILITÉ.

1° Or.	6° Cuivre.
2° Argent.	7° Zinc.
3° Platine.	8° Étain.
4° Fer.	9° Plomb.
5° Nickel.	

Généralement, quand on réduit les métaux en lames ou en fils, à un certain moment ils deviennent cassants ; on les dit alors écrouis. L'écrouissage s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur. En chauffant les métaux écrouis on leur restitue le calorique qu'ils avaient perdu, et avec lui leur flexibilité première. Cette dernière opération porte le nom de recuit.

Tous les métaux conduisent bien la chaleur et l'électricité, mais il y a entre eux de grandes différences à cet égard.

Les métaux sont tous susceptibles de fondre, lorsque la température est suffisamment élevée. Jusqu'à ces dernières années, peu d'entre eux pouvaient être réduits en vapeur et distillés, mais M. Henry Sainte-Claire Deville à l'aide du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène est parvenu à les volatiliser presque tous.

La densité des métaux est en général supérieure à celle de l'eau. Les métaux alcalins font cependant exception.

Alliages. Lorsqu'on allie deux métaux, les propriétés de l'alliage ne sont point intermédiaires entre celles des deux métaux combinés : ce sont des propriétés nouvelles parfaitement tranchées. C'est ainsi que l'alliage peut être plus dur que chacun des métaux qui en font partie, que sa densité peut être supérieure à la densité moyenne de ses éléments, etc. Ces caractères démontrent que les alliages sont de vraies combinaisons définies, bien qu'il soit souvent difficile d'isoler de pareilles combinaisons à l'état de pureté, et d'en déterminer les formules.

La plupart des composés actuellement employés dans l'industrie sous le nom d'alliage, contenant de l'étain, de l'antimoine ou du bismuth, qui sont des métalloïdes, devraient cesser de porter ce nom. Toutefois, comme un nom a fort peu d'importance, et qu'on peut, sans danger pour la théorie, désigner quelques composés qui

renferment des métalloïdes par la même appellation que s'ils ne contenaient que des métaux, nous continuerons de donner à ces corps le nom d'alliage, afin de nous conformer à la nomenclature usitée.

PREMIÈRE FAMILLE (MÉTAUX MONOATOMIQUES)

—

POTASSIUM $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 39 Poids moléculaire probable = 78

Davy, le premier, a obtenu le potassium en décomposant une solution très-concentrée de potasse, par une pile puissante dont le pôle négatif plongeait dans du mercure placé au fond de cette solution. Le métal se dissolvait à l'état d'amalgame et restait pur lorsqu'on soumettait cet amalgame à l'action de la chaleur pour en chasser le mercure. Plus tard, Gay-Lussac et Thenard obtinrent ce métal, en faisant agir le fer chauffé au rouge sur de la potasse fondue. Enfin, aujourd'hui on prépare ce corps en calcinant fortement dans une bouteille de fer un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon (flux noir), résultant de la calcination de la crème de tartre. Le potassium distille, et on le reçoit dans un appareil rempli d'huile de naphte :

$$\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2C = 3CO + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}$$

Carbonate de potasse. Charbon. Oxyde de carbone. Potassium.

Pour purifier le potassium on le fond sous l'huile de naphte; on le filtre à travers un linge qu'on introduit dans cette huile, et enfin on lui fait subir une nouvelle distillation.

Le potassium est un métal blanc qui se ternit rapidement à l'air, il est très-mou, fond à 58° et a une densité égale à 0,86. C'est un des corps les plus avides d'oxygène que l'on connaisse, bien que le césium et le rubidium le soient encore plus que lui. Il absorbe l'oxygène sec à la température ordinaire et s'y combine bien plus facilement encore à chaud. On est obligé de le conserver dans l'huile de naphte (carbure d'hydrogène), pour le préserver de l'oxydation.

Il décompose l'eau à la température ordinaire et développe alors assez de chaleur pour produire l'inflammation de l'hydrogène mis en

liberté. La flamme est colorée en violet par une petite quantité de vapeurs de potassium. Lorsqu'on projette un globule de potassium sur l'eau, ce phénomène de combustion se manifeste aussitôt et le métal enflammé court sur la surface du liquide. Quand la combustion cesse, un petit globule de potasse très-chaud, préalablement soulevé par le gaz hydrogène, retombe dans l'eau froide, y éclate, et ses fragments sont lancés de toute part par la vapeur qui se produit en ce point. La grande oxydabilité du potassium oblige les chimistes à conserver ce métal sous l'huile de naphte, corps entièrement privé d'oxygène.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

Monoatomique comme eux, le potassium en s'unissant à ces corps donne naissance à une seule série de composés répondant à la formule KR. On connaît le chlorure de potassium KCl; le bromure KBr; l'iodure KI et le fluorure KFl.

Chlorure de potassium KCl. On l'obtient comme produit accessoire dans plusieurs industries, et l'on en retire beaucoup des cendres de varechs qui en fournissent jusqu'à 30 °/°.

Le chlorure de potassium cristallise en prismes rectangulaires, sa densité est 1,84. Il est salé et amer, 100 parties d'eau en dissolvent 29,2 parties à 2° et 59,3 à la température de l'ébullition. Cinquante grammes de ce sel bien pulvérisé, dissous rapidement dans 200gr d'eau contenus dans un vase pesant 185gr, abaissent la température jusqu'à 11°,4 au-dessous de zéro.

Iodure de potassium. On peut obtenir ce corps par plusieurs procédés : le plus simple consiste à dissoudre de l'iode dans une solution concentrée de potasse jusqu'à ce que la liqueur reste légèrement colorée. Il se forme, ainsi, de l'iodure de potassium qui reste dissous et de l'iodate potassique qui se précipite. La réaction a lieu comme l'indique l'équation suivante :

$$6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right) = 5\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}IO^2\\K\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Hydrate potassique. — Iode. — Iodure de potassium. — Iodate potassique. — Eau.

On évapore à sec la liqueur sans en séparer l'iodate précipité, et

l'on calcine au rouge le résidu ; l'iodate, pendant cette opération, se change en iodure en dégageant de l'oxygène :

$$2\left(\begin{matrix}I\theta^2 \\ K\end{matrix}\Big\}\theta\right) = 3\left(\begin{matrix}\theta \\ \theta\end{matrix}\Big\}\right) + 2\left(\begin{matrix}K \\ I\end{matrix}\Big\}\right)$$

Iodate potassique. — Oxygène. — Iodure de potassium.

On dissout dans l'eau le résidu de la calcination et l'on fait cristalliser.

On peut encore préparer l'iodure de potassium en précipitant, par le carbonate potassique, la solution d'iodure de fer obtenue en broyant de l'iode et de la limaille de fer sous l'eau.

$$FeI^2 + \begin{matrix}C\theta'' \\ K^2\end{matrix}\Big\}\theta^2 = \begin{matrix}C\theta'' \\ Fe''\end{matrix}\Big\}\theta^2 + 2\left(\begin{matrix}K \\ I\end{matrix}\Big\}\right)$$

Iodure de fer. — Carbonate de potassium. — Carbonate ferreux. — Iodure de potassium.

L'iodure de potassium cristallise en cubes anhydres incolores. Sa saveur est piquante et désagréable ; il est fusible, déliquescent, soluble dans l'alcool et extrêmement soluble dans l'eau ; en se dissolvant dans ce liquide, il peut abaisser la température jusqu'à — 24°.

L'iodure de potassium est souvent fraudé avec du chlorure de potassium ou de sodium. Pour constater cette fraude, on en dissout une petite quantité dans l'eau, et l'on ajoute à la solution assez de nitrate de palladium pour que la liqueur filtrée ne précipite plus ce réactif. Si cette liqueur précipite alors la solution du nitrate d'argent, ce précipité ne pouvant provenir de l'iode, lequel a été totalement éliminé par le sel de palladium, on peut être certain que le sel examiné contenait un chlorure.

L'iodure de potassium est fort employé en médecine.

Bromure de potassium KBr. On prépare le bromure de potassium comme l'iodure avec cette seule différence qu'on substitue le brome à l'iode.

COMPOSÉS DU POTASSIUM AVEC LES MÉTALLOÏDES POLYATOMIQUES.

Ces métalloïdes se combinent avec le potassium en proportions diverses. On connaît les trois oxydes $K^2\theta$, $K^2\theta^2$ et $K^2\theta^4$ (*), et les sulfures K^2S, K^2S^2, K^2S^3, K^2S^4 et K^2S^5.

(*) H. Vernon Harcourt, *Quarterly Journal of the chemical Society*, t. XV, p. 276, octobre 1861.

Des trois oxydes, les deux derniers sont des corps instables qui, au contact de l'eau, donnent de l'hydrate potassique en même temps qu'un dégagement d'oxygène.

$$\underset{\text{Tétroxyde de potassium.}}{2K^2\Theta^4} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2\Theta} = \underset{\text{Hydrate potassique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}\right)}$$

Protoxyde de potassium $K^2\Theta$. Le meilleur procédé pour obtenir ce corps consiste à chauffer, dans un creuset d'argent, de l'hydrate de potassium bien sec, avec une quantité de potassium égale à celle que ce corps renferme.

$$\underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Protoxyde de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

On peut aussi chauffer du potassium dans l'oxygène de manière à obtenir le tétroxyde de ce métal, et calciner ensuite ce tétroxyde dans un creuset d'argent avec une quantité de potassium égale à trois fois celle qu'il renferme.

1° $$\underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Tétroxyde de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta^4}$$

2° $$\underset{\text{Tétroxyde de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta^4} + \underset{\text{Potassium.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Protoxyde de potassium.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

Le protoxyde de potassium est un anhydride basique puissant, il fait la double décomposition avec l'eau, et avec les acides, en donnant dans le premier cas un hydrate, et dans le second un sel potassique.

1° $$\underset{\text{Protoxyde de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

2° $$\underset{\text{Protoxyde de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Le protoxyde de potassium n'a aucun emploi, il n'a d'autre intérêt que d'être l'anhydride d'une base puissante.

Hydrate de potassium (potasse caustique) $KH\Theta$. L'hydrate

de potassium, plus connu sous le nom de potasse caustique est une des bases les plus puissantes que l'on connaisse. C'est une substance blanche, à cassure rayonnée, onctueuse au toucher, et d'une saveur urineuse et brûlante.

L'hydrate potassique ne se déshydrate que si on le maintient en fusion pendant très-longtemps et à une haute température ; encore la majeure partie se volatilise-t-elle alors sans s'altérer. La partie déshydratée, qui est du protoxyde de potassium, absorbe immédiatement l'oxygène de l'air et se transforme en tétroxyde de ce métal.

L'hydrate de potassium est extrêmement soluble dans l'eau. Cette solution s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable.

L'hydrate de potassium se produit lorsqu'on décompose l'eau par le potassium :

$$\underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Hydrate potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

mais ce mode de préparation serait loin d'être économique. Dans l'industrie on obtient la potasse caustique en décomposant le carbonate de potasse par l'hydrate de chaux.

$$\underset{\text{Hydrate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C\Theta''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}C\Theta''\\Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Potasse caustique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

A cet effet, on verse un lait de chaux dans une solution étendue et bouillante de carbonate de potasse. Lorsque la quantité de chaux ajoutée est suffisante pour que la double décomposition soit complète (ce que l'on reconnaît en s'assurant qu'une faible quantité de liqueur filtrée ne fait plus effervescence avec les acides), on laisse reposer le tout : le carbonate de chaux se dépose au fond du vase, et l'on n'a plus qu'à décanter la liqueur et à l'évaporer. L'évaporation doit être faite dans une bassine d'argent. A la fin, quand toute l'eau est évaporée, on fond la masse solide et on la coule en plaques.

La potasse ainsi obtenue porte le nom de potasse à la chaux. Comme dans l'industrie, on se sert pour la produire de carbonate de potasse impur et de chaux impure, la potasse que l'on obtient renferme de nombreuses impuretés ; pour purifier la potasse à la chaux du commerce, on la dissout dans l'alcool et on évapore ensuite la solution. Les impuretés restent dissoutes dans l'eau que renfermait l'al-

cool et forment une couche qui n'est point miscible à l'alcool saturé de potasse, et que par cette raison on sépare facilement.

Le produit ainsi purifié se nomme potasse à l'alcool.

A l'aide de l'hydrate de potasse, on peut donner naissance à un grand nombre de sels oxygénés. Ceux que nous passerons en revue sont : les carbonates, l'azotate, le chlorate, l'hypochlorite et les sulfates potassiques.

Carbonate neutre de potasse $\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$. Ce sel s'extrait, par lessivage, des cendres des végétaux qui croissent dans l'intérieur des terres. On pourrait le préparer artificiellement à l'aide du sulfate de potasse que l'eau de mer contient, par le même procédé qui sert à la préparation du carbonate de soude ; mais jusqu'ici, malgré les avantages d'une telle exploitation, on n'a pas retiré le sulfate de potasse des eaux mères des salines.

Dans les laboratoires, pour avoir le carbonate de potasse pur, on calcine le bitartrate de potasse, sel qui s'obtient facilement pur par cristallisation. Ce sel, qui est de nature organique, se décompose et laisse un résidu de carbonate de potasse et de charbon (flux noir), le même dont on se sert pour préparer le potassium. Le flux noir traité par l'eau lui abandonne le carbonate potassique qu'il renferme ; on filtre pour séparer le charbon et l'on évapore à siccité. On peut aussi substituer au bitartrate de potasse le bioxalate (sel d'oseille) ; le résidu est alors du carbonate de potasse pur sans traces de charbon.

Le carbonate de potasse est un sel blanc très-soluble dans l'eau et même déliquescent. Il présente toujours avec les papiers réactifs une réaction alcaline. Tous les acides le décomposent avec effervescence : de l'anhydride carbonique se dégage, et un nouveau sel de potassium prend naissance.

$$\underset{\text{Carbonate de potasse.}}{CK^2O^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SH^2O^4} = \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{SK^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

Nous avons vu que lorsqu'on fait bouillir une solution étendue de ce sel avec de l'hydrate de calcium, il fait la double décomposition et donne du carbonate de chaux et de la potasse caustique. Si la solution était concentrée, cette réaction cesserait de se produire. Dans ce cas, en effet, il peut même se passer une réaction inverse. Bouilli avec une solution très-concentrée de potasse caustique, le

carbonate de chaux donne de l'hydrate de chaux et du carbonate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Carbonate de chaux. — Hydrate de potasse. — Hydrate de chaux. — Carbonate de potasse.

La vapeur d'eau à une haute température transforme partiellement le carbonate en hydrate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + CO^2$$

Carbonate de potasse. — Eau. — Potasse caustique. — Anhydride carbonique.

Bicarbonate de potasse $\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Ce sel se dépose en cristaux lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride carbonique à travers une dissolution concentrée de carbonate neutre :

$$\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2\right)$$

Carbonate de potasse. — Eau. — Anhydride carbonique. — Bicarbonate de potasse.

le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux ; 100 parties d'eau en dissolvent 23,23 parties à 10° et 26,91 à 20°.

Lorsqu'on le fait bouillir, il perd de l'eau et de l'anhydride carbonique en se convertissant en carbonate neutre :

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Bicarbonate de potasse. — Eau. — Anhydride carbonique. — Carbonate neutre de potasse.

quand il est pur, il ne précipite pas les sels magnésiens.

Ce corps est employé en médecine.

Azotate de potasse $\left.\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right\}O$. L'azotate de potasse est un corps d'une grande importance parce qu'il sert à la préparation de la poudre, il est, en outre, employé en médecine, et dans les laboratoires de chimie on s'en sert très-souvent.

Ce sel se trouve en nature à la surface du sol ; en Amérique, au Pérou, il existe un mélange naturel d'azotate de potasse et de sable, auquel les Péruviens donnent le nom de caliclie. Ce mélange donne l'azotate de potasse par un simple lessivage.

Dans les pays tempérés, la nature en produit moins, mais en revanche le sol renferme des azotates de chaux et de magnésie. Or, il suffit de lessiver les matériaux qui contiennent ces azotates et de précipiter par le carbonate de potasse le produit de ce lessivage, pour obtenir de l'azotate potassique qui cristallise ensuite par évaporation de la liqueur.

$$\underset{\text{Azotate de chaux.}}{Ca''\left\{\begin{matrix}OAzO^2\\ OAzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Azotate de potasse.}}{2KOAzO^2}$$

Toutefois depuis longtemps, on préfère préparer l'azotate de potasse, en décomposant l'azotate de soude naturel qui nous vient du Pérou, par le chlorure de potassium.

A cet effet, on chauffe ensemble dans une grande chaudière pleine d'eau des poids équivalents de ces deux sels; pendant l'ébullition, une double décomposition s'opère, et il se forme du chlorure de sodium et de l'azotate de potasse.

Le chlorure de sodium n'étant guère plus soluble à chaud qu'à froid, la plus grande partie de ce sel se dépose pendant l'ébullition, et on le retire avec des râteaux; l'azotate de potasse au contraire qui est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid reste dissous. Quand il cesse de se déposer du chlorure de sodium, on laisse refroidir la liqueur et l'azotate de potasse cristallise.

Comme ce sel renferme encore du chlorure sodique, on le lave avec une dissolution saturée d'azotate de potasse qui n'est plus capable de dissoudre ce dernier corps, mais qui s'empare du chlorure de sodium.

Pour avoir l'azotate de potasse absolument pur, il faut le faire cristalliser plusieurs fois en le dissolvant dans l'eau bouillante, et laissant ensuite refroidir le liquide.

L'azotate de potasse se dissout dans 75 parties d'eau à 0° et dans 0,4 d'eau à 100°; il cristallise en longs prismes à 6 pans, terminés par des pyramides hexaèdres toujours anhydres, insolubles dans l'alcool: il fond à 350°, et ne cristallise pas de nouveau en reprenant l'état solide, sa saveur est fraîche d'abord, puis piquante, salée et amère. C'est un corps instable qui cède facilement son oxygène aux substances combustibles, aussi déflagre-t-il lorsqu'on le projette sur des charbons ardents; en l'associant au charbon et au soufre pulvérisés, on obtient des mélanges très-combustibles, et comme les pro-

duits de combustion du soufre et du carbone sont gazeux, ces mélanges lorsqu'on les allume dans un espace limité, ont une grande puissance de projection. Ce sont de tels mélanges qui constituent la poudre à canon.

La propriété comburante de l'azotate de potasse est souvent aussi utilisée dans les laboratoires.

L'azotate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu, 100 parties d'eau en dissolvent 29 parties à 18° et 236 à 97°, la dissolution saturée de ce sel bout à 116°, et dans cette liqueur, la quantité d'eau est à la quantité de sel :: 1 : 3,15.

L'azotate de potasse a des propriétés diurétiques très-prononcées.

Dans le commerce, ce sel est connu sous le nom de salpêtre, sel nitre, nitre et nitrate de potasse.

Chlorate de potasse $\left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O$. Pour obtenir ce sel, on fait arriver un courant de chlore à travers une dissolution concentrée de potasse caustique ; 3 molécules de chlore et 6 molécules de potasse entrent en réaction, il se forme trois molécules d'eau, cinq molécules de chlorure de potassium et une molécule de chlorate de potasse.

$$\underset{\text{Chlore.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Potasse caustique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{5\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O}$$

Le chlorate potassique, étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le chlorure, cristallise le premier, et on le purifie complétement par des cristallisations successives.

On prépare encore ce sel en faisant arriver du chlore dans un lait de chaux, ajoutant du chlorure de potassium à la liqueur, faisant bouillir pendant quelque temps et laissant ensuite refroidir. Le chlorate de potasse se dépose alors en cristaux.

Dans cette réaction, le chlore en agissant sur la chaux, donne d'abord du chlorure de chaux $CaOCl^2$; ce corps en bouillant donne du chlorate de chaux, lequel fait la double décomposition avec le chlorure potassique.

$$1° \quad \underset{\text{Chlorure de chaux}}{6\left(Ca''\left\{\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{5\left(Ca''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Chlorate de chaux.}}{Ca''\left\{\begin{matrix}O,ClO^2\\O,ClO^2\end{matrix}\right.}$$

$$2^\circ \qquad Ca''\left\{\begin{matrix}\Theta,Cl\Theta^2\\ \Theta,Cl\Theta^2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\Bigg) = Ca''\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}Cl\Theta^2\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\Bigg)$$

Chlorate de chaux. — Chlorure de potassium. — Chlorure de calcium. — Chlorate de potasse.

le chlorate de potasse formé se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Le chlorate de potasse cristallise en lames hexagonales transparentes anhydres; il est insoluble dans l'alcool, 100 parties d'eau en dissolvent 6,03 à 15°,37 et 60,24 à la température de l'ébullition.

A 400°, il fond. A une température plus élevée, il dégage de l'oxygène, et du perchlorate de potasse prend naissance en même temps que du chlorure de potassium.

$$2\left(\begin{matrix}Cl\Theta^2\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\Bigg) = \begin{matrix}Cl\Theta^3\\ K\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\Big\}$$

Chlorate de potasse. — Perchlorate de potasse. — Chlorure. de potassium. — Oxygène.

Si l'on chauffe plus fort, le perchlorate de potasse se décompose à son tour; tout l'oxygène se dégage, et il ne reste que du chlorure de potassium.

$$\begin{matrix}Cl\Theta^3\\ K\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}\Bigg)$$

Perchlorate de potasse. — Chlorure de potassium. — Oxygène.

La facilité avec laquelle le chlorate potassique perd son oxygène en fait un comburant énergique; aussi fuse-t-il sur les charbons ardents, et forme-t-il avec les substances combustibles des mélanges détonants. En mélangeant du soufre et du chlorate de potasse pilés séparément, on obtient une poudre qui détone lorsqu'on la frappe fortement avec un marteau.

Un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de lycopode (matière organique pulvérulente très-inflammable), prend feu par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique.

Hypochlorite de potasse $ClK\Theta$. Lorsqu'au lieu de diriger un courant de chlore à travers une solution concentrée d'hydrate de potasse, on le dirige à travers une dissolution étendue du même corps, la réaction ne se passe plus entre trois molécules de chlore et six d'hydrate de potassium, mais entre une molécule de chlore et deux de potasse; il se forme ainsi un mélange de chlorure et d'hypochlorite potassiques,

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlore. Potasse caustique. Chlorure de potassium. Hypochlorite de potasse. Eau.

ces deux sels ne peuvent pas être séparés l'un de l'autre.

La liqueur qui tient en dissolution ce mélange d'hypochlorite et de chlorure de potassium est connue dans les arts sous le nom d'eau de javelle ou de chlorure de potasse.

Sous l'influence des acides les plus faibles, même de l'anhydride carbonique, elle dégage tout le chlore qu'elle renferme, aussi est-elle employée comme décolorant et comme désinfectant.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Eau de javelle}} + \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Chlorure de potassium. Hypochlorite potassique. Acide sulfurique.

Eau de javelle.

$$= \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + H^2\Theta + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Sulfate de potassium. Eau. Chlore.

Sulfate neutre de potasse $\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Ce sel peut être retiré de l'eau de mer, mais comme ordinairement on n'exploite pas les salines à ce point de vue, on est obligé de le préparer artificiellement en traitant le carbonate de potasse par l'acide sulfurique : le sulfate de potasse cristallise en prismes anhydres, qui ont six faces et sont terminés par des pyramides hexaèdres, il fond sans décomposition à une haute température ; 100 parties d'eau en dissolvent 10,5 à 12°,7 et 26,3 à 101°,5, il est tout à fait insoluble dans l'alcool.

Bisulfate de potasse $S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta K\\\Theta H\end{matrix}\right.$. On peut préparer ce sel en chauffant le sulfate neutre avec la moitié de son poids d'acide sulfurique normal, dès que les fumées d'acide sulfurique cessent, on laisse refroidir et on dissout le résidu dans l'eau. Ce liquide évaporé fournit des cristaux prismatiques incolores de bisulfate de potassium $S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta K\\\Theta H\end{matrix}\right.$.

$$S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta K\\\Theta K\end{matrix}\right. + S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta H\end{matrix}\right. = 2\left(S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta K\\\Theta H\end{matrix}\right.\right)$$

Sulfate neutre de potasse. Acide sulfurique. Bisulfate de potasse.

Le bisulfate de potasse ne se décomposant qu'à 600°, sert dans les

analyses à attaquer certains minéraux qui échappent à l'action de l'acide sulfurique, à cause du point d'ébullition de cet acide qui est de beaucoup inférieur à 600° (325°).

Par la chaleur, le bisulfate de potasse perd de l'eau et se transforme en disulfate, lequel chauffé plus fortement abandonne de l'anhydride sulfurique, et retourne à l'état de sulfate neutre.

1° $$2\left(SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right.\\SO^{2\prime\prime}\left\{OK\right.\end{matrix}\right\}$$

Bisulfate de potasse. — Eau. — Disulfate de potasse.

2° $$\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right.\\SO^{2\prime\prime}\left\{OK\right.\end{matrix}\right\} = SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + SO^{2\prime\prime},O$$

Disulfate potassique. — Sulfate potassique neutre. — Anhydride sulfurique.

Monosulfure de potassium K^2S. Le monosulfure de potassium s'obtient en divisant en deux parties égales une solution d'hydrate de potassium, en sursaturant la moitié par l'acide sulfhydrique et ajoutant ensuite l'autre moitié; il se produit d'abord du sulfhydrate de potassium qui, au contact de l'hydrate du même métal, donne de l'eau et du monosulfure.

1° $$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hydrate de potassium. — Acide sulfhydrique. — Sulfhydrate de potassium. — Eau.

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hydrate de potassium. — Sulfhydrate de potassium. — Sulfure de potassium. — Eau.

Le monosulfure de potassium est au sulfhydrate correspondant, ce que l'oxyde de potassium est à la potasse caustique.

K^2O	KHO
Oxyde de potassium.	Hydrate de potassium.
K^2S	KHS
Sulfure de potassium.	Sulfhydrate de potassium.

Le sulfhydrate de potassium étant une sulfobase puissante, le monosulfure de ce métal est un anhydrosulfide basique.

Caractères des sels potassiques. Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Les carbonates alcalins ne les précipitent pas.

2° Ils donnent, en présence de l'acide tartrique, un bitartrate peu

soluble dans l'eau froide, qui se précipite lorsqu'on agite la liqueur.

3° L'acide hydrofluosilicique et l'acide perchlorique les précipitent; le précipité fourni par l'acide hydrofluosilicique est gélatineux; il prend une belle couleur blanche par la dessication à l'air libre.

4° Le bichlorure de platine y détermine la formation d'un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium. Si les liqueurs étaient fort étendues, il faudrait y ajouter un peu d'alcool pour que le précipité se formât. Ce chlorure double se décompose, lorsqu'on le chauffe, en chlorure de potassium et platine métallique spongieux.

5° Le sulfate de potasse est anhydre et inaltérable à l'air, et le carbonate de potasse est déliquescent.

SODIUM $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 23 Poids moléculaire probable = 46

Le sodium est si semblable au potassium, que faire l'histoire de l'un de ces métaux c'est presque faire l'histoire de l'autre. Les affinités sont de même nature, sauf que celles du sodium sont un peu plus faibles. Le sodium, comme le potassium, décompose l'eau à la température ordinaire; seulement, l'élévation de température étant moindre, l'hydrogène ne s'enflamme que si l'on rend l'eau gommeuse, afin que le métal, ne pouvant plus se mouvoir à sa surface, ne perde pas aussi vite sa chaleur.

Les propriétés physiques sont aussi très-voisines, le sodium fond à 90°, a une densité égale à 0,972, et présente très-peu de dureté à la température ordinaire.

La préparation est la même, à cette différence près que le mélange de carbonate de soude et de charbon ne demande pas à être aussi intime que celui de carbonate de potasse et de charbon qui sert à la préparation du potassium. On peut le préparer directement en mêlant les deux corps primitivement pulvérisés.

Le sodium se combine aussi avec les métalloïdes diatomiques; avec le soufre, il donne les mêmes composés que le potassium; avec l'oxygène il donne comme ce dernier métal un protoxyde Na^2O et un bioxyde Na^2O^2; le tétroxyde Na^4O^4 qui correspondrait au tétroxyde de potassium n'a pu être obtenu.

Au protoxyde de sodium comme au protoxyde de potassium correspondent un hydrate basique et des sels nombreux.

De tous les composés sodiques, les seuls qui méritent de fixer notre attention sont : le chlorure, l'hydrate, le sulfate neutre et le sulfate acide, le carbonate neutre, le bicarbonate et le sesquicarbonate, l'azotate, le borate et l'hypochlorite.

Chlorure de sodium NaCl. On pourrait préparer artificiellement ce corps en saturant l'hydrate ou le carbonate de soude par l'acide chlorhydrique, ou encore en soumettant le sodium à l'action de l'acide chlorhydrique ou du chlore. Mais jamais on ne fait cette préparation, le chlorure de sodium existe en effet dans la nature en très-grande abondance et loin d'être un produit artificiel, il est la matière première à l'aide de laquelle on obtient tous les composés de sodium.

Le chlorure de sodium cristallise en cubes qui se groupent en petites pyramides creusées à l'intérieur (trémies). Ses cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation; exposés à la chaleur ils décrépitent, puis fondent et se réduisent même en vapeurs si la température est assez élevée.

La densité du chlorure de sodium est égale à 2,13, sa saveur est salée. Une partie de ce corps exige pour se dissoudre 2,79 d'eau à 13° et 2,45 à la température de l'ébullition. Sa solubilité n'est donc guère plus grande à chaud qu'à froid.

A — 12°, une dissolution concentrée de chlorure de sodium laisse déposer des cristaux prismatiques qui renferment deux molécules d'eau, et qui ont pour formule NaCl + 2 aq.

Le chlorure de sodium pur n'est pas déliquescent à moins que l'hygromètre ne marque plus de 86° ; la présence du chlorure de magnésium, lui donne la propriété d'attirer l'humidité de l'air bien au-dessous de ce degré hygrométrique.

Le chlorure de sodium est employé dans l'alimentation sous le nom de sel marin ou sel de cuisine.

Extraction du chlorure de sodium. Le chlorure de sodium existe dans l'eau de mer et dans certaines sources salées; il forme, en outre, dans l'intérieur de la terre des dépôts considérables connus sous le nom de mines de sel gemme.

Les mines de sel gemme les mieux exploitées sont celles de Vieliczka, en Pologne, et de Cardona, en Espagne, mais il existe d'autres gisements importants de ce corps dans l'intérieur de la Sicile et dans la république de la Nouvelle-Grenade.

Quand le sel gemme est pur, on le retire en faisant des puits et des galeries comme cela s'exécute pour tous les autres minerais, on se contente alors de le pulvériser avant de le livrer au commerce.

Lorsqu'il est impur, on le dissout dans l'intérieur même de la mine à l'aide d'eau douce qu'on y amène, et on le purifie par cristallisation.

Quels que soient les procédés à l'aide desquels on amène l'eau douce dans la mine et on en retire l'eau salée, il faut concentrer cette dernière pour que le sel puisse cristalliser, cette concentration se fait dans des chaudières disposées de manière à perdre le moins de chaleur possible.

Pendant la concentration, le sel gemme se dépose en petits cristaux; pour l'avoir plus pur, on trouble la cristallisation en agitant le liquide avec un petit râteau qui sert en même temps à retirer le sel déjà déposé. Après quelque temps, les chaudières se recouvrent d'une couche de sulfate double de potasse et de chaux. Ce sel oblige à suspendre le travail pour nettoyer les chaudières, parce qu'il entrave le passage de la chaleur, dès qu'il forme une couche un peu épaisse.

Les eaux mères d'où le sel s'est déposé contiennent des chlorures de calcium et de magnésium.

Lorsqu'on veut extraire le sel des sources salées, il faut d'abord concentrer l'eau qui, sans cela, serait trop pauvre et exigerait trop de combustible. On opère cette concentration à l'aide de ce qu'on appelle des bâtiments de graduation.

Ces bâtiments (*fig.* 53), ne sont autre chose que des espèces de murs formés avec des fagots d'épine retenus par des châssis en bois. Le tout est recouvert par des hangars. La section de ces murs forme un trapèze de trois mètres environ de large en haut, de quatre mètres en bas et de douze mètres de hauteur. Ces murs ont une longueur de deux cents à cinq cents mètres. Ils reposent sur un terrain glaisé, circonscrit par des moellons, c'est-à-dire par un seul et grand bassin. Leur direction est telle qu'ils soient exposés perpendiculairement au vent qui souffle le plus ordinairement dans la contrée.

Une rigole qui circule au-dessus de chaque mur, permet à l'eau qu'élèvent des pompes de se déverser par des ouvertures latérales sur les fagots. Cette eau descend dans le bassin inférieur en passant à travers les fagots, et en présentant une large surface d'évaporation.

Après avoir traversé ainsi cinq ou six bâtiments successifs, l'eau est généralement assez riche pour être concentrée dans les chaudières.

Cette concentration se fait à peu près comme celle que nous avons décrite à l'occasion du sel gemme. Toutefois, comme ici les eaux sont moins pures, on divise le travail en deux opérations, le schlotage et le salinage.

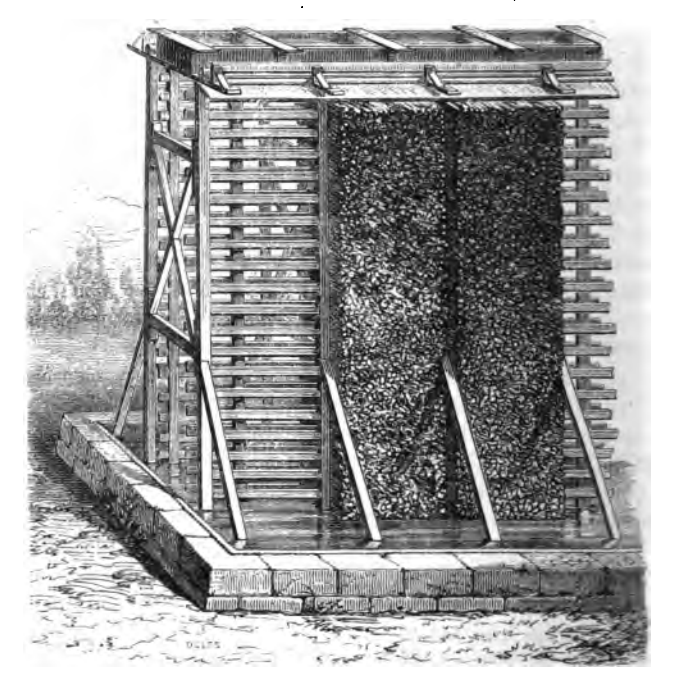


Fig. 33.

On commence par soumettre le liquide à une forte ébullition qui détermine la séparation d'un sulfate double de soude et de chaux (schlot) qu'on enlève à mesure. Quand le chlorure de sodium commence à se déposer, on abaisse la température pour que le sulfate de magnésie ne cristallise pas en même temps. A mesure que la concentration avance, les eaux mères se chargent de sels étrangers : il arrive un moment où elles en sont si chargées que le sel qui se

dépose est impur, on jette alors ces eaux mères et l'on recommence l'opération.

Toutefois, on peut améliorer beaucoup ce procédé en ajoutant au début de l'opération une certaine quantité de chaux aux liqueurs. Le calcium prend la place du magnésium très-abondant dans ces eaux à l'état de chlorure et de sulfate, et de l'hydrate magnésique se précipite. Quant au calcium, il passe à l'état de chlorure et de sulfate; vu l'insolubilité du sulfate calcique, et la présence dans ces eaux du sulfate de soude, le chlorure de calcium donne lieu à une double décomposition, dont les produits sont du chlorure de sodium et du sulfate de chaux.

Le sulfate de chaux forme un sulfate double de soude et de chaux (schlot), qui se dépose pendant le schlotage, et lorsque le salinage est commencé, les liqueurs se trouvent débarrassées des sels magnésiens qui entravaient l'opération.

Si l'on pratique bien ce procédé qui est dû à M. Berthier, on peut rendre nulle la formation des eaux mères.

Enfin, le chlorure de sodium s'extrait aussi de l'eau de mer. Les procédés employés dans les salines sur les côtes de l'Océan, diffèrent un peu de ceux en usage dans les salines de la Méditerranée.

Dans l'Ouest, on profite de la haute marée pour amener l'eau dans un grand bassin de 800 à 1000 mètres carrés de surface et de 60 centimètres à 2 mètres de profondeur. On laisse séjourner l'eau dans ce bassin assez longtemps pour qu'elle s'échauffe, et pour qu'elle dépose les impuretés qu'elle tient en suspension.

L'eau est ensuite amenée par un canal souterrain dans une série de bassins qui présentent une profondeur de 25 à 45 centimètres, et dont la superficie est à peu près de 400 mètres carrés. Ces bassins communiquent entre eux par de petites ouvertures alternes et comme, en outre, l'inclinaison en est très-faible, l'eau ne les parcourt qu'avec une extrême lenteur.

Après avoir quitté ce premier système de bassins, l'eau se rend, par le moyen d'une rigole de 160 mètres, dans une seconde série de 8 bassins seulement, dont la superficie totale est un peu moins étendue que celle de la série précédente.

Après avoir parcouru cette seconde série, l'eau passe dans une troisième série formée de 4 bassins, dont la superficie est aussi étendue que celle des 8 bassins réunis de la série qui précède. Ici l'eau est déjà suffisamment concentrée, de petites rigoles latérales

lui permettent de se déverser dans des aires placées à droite et à gauche où le sel se dépose.

Ce sel est mis en tas qui présentent la forme d'un tronc de cône surmonté d'une calotte sphérique. On recouvre ces tas avec de l'argile pour préserver le sel de la pluie, tout en entretenant dans la masse un état d'humidité suffisant pour que les sels déliquescents, comme le chlorure de magnésium, se liquéfient et s'écoulent dans des rigoles situées à la partie inférieure du tas. Le chlorure de sodium ainsi obtenu n'est pas pur, il se présente en petits cristaux grisâtres. Pour le purifier et le rendre blanc, il suffit de le laver avec de l'eau saturée de sel marin qui dissout les impuretés seules.

Dans le Midi on a comme dans l'Ouest un grand bassin épurateur et trois séries de bassins destinés à l'évaporation, mais l'eau qui sort d'un système de bassins, au lieu de passer dans le système suivant se rend dans des puits d'où on la retire au moyen d'une roue à tympan, de manière à accroître l'évaporation en renouvelant continuellement la surface. Quand l'eau marque 22° — 24° Baumé, on la fait entrer dans les aires où le sel se dépose.

Dès que le sel atteint une épaisseur de 15 à 18 centimètres, on l'égoutte dans l'aire même et l'on en fait ensuite des tas en forme de pyramides que l'on recouvre de roseaux.

Le procédé suivi dans l'Ouest permet de récolter du sel tous les jours, tandis que dans le Midi, on ne le récolte que deux ou trois fois au plus chaque campagne.

Le sel du Midi est en cristaux, beaucoup plus blancs et beaucoup plus beaux que celui de l'Ouest.

Les eaux mères d'où l'on a retiré le sel marin contiennent encore d'autres sels. M. Balard a montré qu'on pouvait en retirer du sulfate de potasse, mais l'étendue de cet ouvrage ne nous permet pas de décrire son procédé.

L'extraction du sulfate de potasse des eaux mères des salines accroîtrait considérablement la richesse de la France.

Sulfate neutre de sodium $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$. On prépare ce sel en chauffant le chlorure de sodium avec de l'acide sulfurique ; de l'acide chlorhydrique se produit accessoirement dans cette réaction.

$$\underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\begin{pmatrix}Na\\Cl\end{pmatrix}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Sulfate de soude.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix}}$$

Le sulfate de soude est insoluble dans l'alcool; 100 parties d'eau en dissolvent 50,65 à 32°,7 et n'en dissolvent plus que 42,65 à 103°. La solubilité de ce sel croît donc de 0° à 33° et décroît à partir de 33° à mesure que la température s'élève, nous avons vu dans les généralités (voir Solubilité) comment peut s'expliquer ce fait curieux.

Le sulfate de soude est un des corps avec lesquels il est le plus facile d'obtenir des dissolutions sursaturées.

Le sulfate de soude se dépose de sa solution aqueuse en gros cristaux prismatiques à quatre pans terminés par des sommets dièdres. Ces cristaux renferment dix molécules d'eau de cristallisation, leur formule est : $S\Theta^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right., + 10$ aq.

On peut aussi l'obtenir cristallisé avec des quantités d'eau différentes, en faisant varier la température à laquelle il se dépose de sa solution.

Le sulfate de soude s'effleurit à l'air en se déshydratant; lorsqu'on le chauffe, il subit d'abord la fusion aqueuse ; puis son eau de cristallisation s'évaporant, le sel redevient solide. A une température beaucoup plus élevée, il éprouve la fusion ignée.

Le sulfate de soude est employé en médecine comme purgatif, dans l'industrie il sert à la préparation du carbonate de soude artificiel.

Bisulfate de sodium $S\Theta^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta H\end{matrix}\right., + 2$ aq. Ce sel se prépare à l'aide du sulfate neutre de soude comme le bisulfate de potassium au moyen du sulfate neutre du même métal. Ses propriétés sont les mêmes que celles du bisulfate de potassium.

Carbonate neutre de sodium $C\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right.$. Le carbonate de sodium, point de départ d'un grand nombre de composés sodiques, se retirait jadis des cendres des végétaux qui vivent sur les bords de la mer. On le prépare aujourd'hui à l'aide du sulfate, obtenu lui-même, comme nous venons de le voir, au moyen du chlorure de sodium. Pour transformer le sulfate en carbonate de sodium, on chauffe le premier de ces sels dans des fours elliptiques après l'avoir intimement mélangé avec du carbonate de chaux et du charbon.

Il se forme d'abord du sulfure de sodium par la réaction du charbon sur le sulfate de soude.

$$\underset{\text{Sulfate de soude.}}{\mathrm{SO^{2''}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{ONa}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Charbon.}}{2\mathrm{C}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2\mathrm{CO^2}} + \underset{\text{Sulfure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}}$$

Le sulfure de sodium réagit ensuite sur le carbonate de chaux, et donne un mélange de carbonate de soude, et de sulfure de calcium peu soluble dans l'eau.

$$\underset{\text{Sulfure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}} + \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{Ca''}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}} = \underset{\text{Carbonate de soude.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{Na^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}} + \underset{\text{Sulfure de calcium.}}{\mathrm{Ca''S}}$$

On reprend par l'eau pour dissoudre le carbonate de soude et le séparer du sulfure calcique; on évapore et l'on fait cristalliser le sel alcalin. Selon M. Scheurer-Kestner, qui s'est récemment occupé de cette question, l'équation définitive de la formation du carbonate de soude serait la suivante :

1° $$\underset{\text{Sulfate de soude.}}{5\mathrm{SNa^2O^4}} + \underset{\text{Charbon.}}{10\mathrm{C}} = \underset{\text{Sulfure de sodium.}}{5\mathrm{Na^2S}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{10\mathrm{CO^2}}$$

2° $$\underset{\text{Sulfure de sodium.}}{5\mathrm{Na^2S}} + \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{7\mathrm{CCaO^3}} = \underset{\text{Carbonate de soude.}}{5\mathrm{CNa^2O^3}} + \underset{\text{Sulfure de calcium.}}{5\mathrm{CaS}} + \underset{\text{Chaux.}}{2\mathrm{CaO}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2\mathrm{CO^2}}$$

Le procédé que nous venons de décrire est connu sous le nom de procédé Leblanc.

Le carbonate de soude qu'il fournit n'est pas pur ; pour le purifier, on en fait une solution concentrée que l'on soumet à l'action d'un courant de gaz carbonique. Les impuretés restent dissoutes, et la majeure partie du sel alcalin se dépose à l'état de bicarbonate très-pur, répondant à la formule $\mathrm{CO''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$ qui se produit par une réaction analogue à celle que nous avons exposée à l'occasion du bicarbonate de potasse.

Le bicarbonate de soude légèrement chauffé perd de l'anhydride carbonique et de l'eau, et laisse un résidu de carbonate neutre très-pur, comme le montre l'équation :

$$\underset{\text{Bicarbonate de soude.}}{2\left(\mathrm{CO''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{\mathrm{CO^2}} + \underset{\text{Carbonate sodique.}}{\mathrm{CO''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{ONa}\end{matrix}\right.}$$

Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool; l'eau le dissout : 100 parties de ce liquide en dissolvent 12,1 à 10°, 51,7 à 38° et 45,5 à 104°. La solubilité de ce sel comme celle du sulfate de soude augmente donc d'abord pour décroître ensuite à mesure que la température s'élève (*).

Le carbonate de soude cristallisé à la température ordinaire renferme 10 molécules d'eau de cristallisation; sa formule est $C\Theta'' \left\{ \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta Na \end{matrix} \right.$, + 10 aq. Il est efflorescent, peut subir lorsqu'on le chauffe, la fusion aqueuse d'abord, la fusion ignée ensuite.

Bicarbonate de soude $C\Theta'' \left\{ \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta H \end{matrix} \right.$. Nous venons de voir comment ce sel se prépare; il existe en nature dans les eaux de Vichy; la médecine en fait usage.

Sesquicarbonate de soude. Certains lacs de Hongrie et d'Amérique renferment un carbonate de soude connu sous le nom de *natron* ou de sel de *trona* et qui a pour formule

$$\left(C\Theta'' \left\{ \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta Na \end{matrix} \right. \right)^2, \left(C\Theta'' \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix} \right. \right) + 2aq$$

Hydrate de soude $\left. \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$. L'hydrate de soude se prépare à l'aide du carbonate de soude, comme l'hydrate de potasse, au moyen du carbonate de potasse. C'est une base puissante qui a les mêmes propriétés et les mêmes usages que l'hydrate de potasse. On distingue l'hydrate de soude (soude caustique) brut ou à la chaux, et l'hydrate de soude à l'alcool.

Azotate de soude $\left. \begin{matrix} Az\Theta^2 \\ Na \end{matrix} \right\} \Theta$. L'azotate de soude (nitre cubique), forme des gisements considérables au Pérou. Il cristallise en prismes rhomboédriques transparents; sa saveur est fraîche et piquante, il est un peu déliquescent, ce qui empêche d'en faire de la poudre; 100 parties d'eau en dissolvent 23 p. à + 10° et 218,5 à + 119°; il est soluble dans l'alcool. Ses propriétés se confondent avec celles de l'azotate de potasse.

Il est employé à la fabrication du salpêtre et à la fabrication de l'acide azotique.

(*) Ces nombres s'appliquent au carbonate supposé anhydre.

Borate de soude $\left.\begin{array}{l} B''' \left\{ \begin{array}{l} \Theta \\ \Theta \end{array} \right. \\ B''' \left\{ \begin{array}{l} \Theta Na \\ \Theta \end{array} \right. \\ B''' \left\{ \begin{array}{l} \Theta Na \\ \Theta \end{array} \right. \\ B''' \left\{ \begin{array}{l} \Theta \\ \Theta'' \end{array} \right. \end{array} \right\} + 10aq = B^4Na^2\Theta^7 + 10aq.$

Autrefois le borax que l'on consommait en Europe provenait en totalité de l'évaporation de l'eau de certains lacs de l'Asie. On le connaissait sous le nom de tinkal; il correspondait à la formule ci-dessus et se présentait sous la forme de prismes.

De nos jours, on prépare artificiellement le borax; le borax artificiel ne renferme que 5 molécules d'eau de cristallisation et cristallise en octaèdres.

Le borax fondu dissout les oxydes métalliques, et sa viscosité lui permettant d'agir comme un vernis, il préserve de l'oxydation les substances avec lesquelles on le chauffe à une température élevée. C'est pour cela que le borax maintient la surface des métaux bien décapée, et qu'il rend si facile la brasure du fer avec le cuivre et de l'or avec certains alliages.

Le borax est également utilisé comme fondant dans les essais au chalumeau; en dissolvant les oxydes métalliques, il prend, en effet, certaines couleurs caractéristiques. Il faut dire, toutefois, que sa faculté de dissoudre les oxydes ne suffirait pas pour qu'on l'employât à cet usage.

Il possède une autre propriété qui est absolument nécessaire pour qu'un corps puisse servir de fondant au chalumeau, il subit la fusion visqueuse.

Le borax naturel ou tinkal peut être obtenu pur par plusieurs cristallisations; quant au borax artificiel, voici comment on le prépare :

Dans une cuve de bois doublée de plomb et chauffée à la vapeur, on fait dissoudre 1200 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé dans une quantité d'eau qui, ajoutée à celle provenant de la condensation de la vapeur, ait à peu près un poids de 2000 kilogrammes.

Quand la dissolution est faite, on y ajoute par petites portions 1000 kilogrammes d'acide borique de Toscane. Une vive effervescence a lieu, de l'anhydride carbonique se dégage, et du borate de soude prend naissance.

$$C\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right. + 4\left(B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\right) = \left(\begin{matrix}B'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\Theta''\right.\end{matrix}\right) + C\Theta^2 + 6\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)$$

Carbonate de soude.	Acide borique.	Borate de soude.	Anhydride carbonique.	Eau

Quand la liqueur marque 21° à l'aréomètre Baumé, on considère la saturation comme achevée; on laisse alors déposer le tout pendant 24 heures, puis, à l'aide d'un robinet inférieur, on fait arriver le liquide clair dans des cuves de plomb peu profondes où la cristallisation ne tarde pas à se produire : les cristaux sont d'autant plus volumineux que la cristallisation est moins rapide. Ils ont la forme de prismes, et renferment 10 molécules d'eau de cristallisation; cette énorme quantité d'eau que contiennent les cristaux de borax prismatiques en rendent le transport assez cher, aussi préfère-t-on le borax octaédrique qui renferme la moitié moins d'eau. Pour obtenir le borax sous forme d'octaèdres, il suffit de faire une solution de ce sel marquant 30° ou 32° à l'aréomètre Baumé, et d'abandonner ce liquide à la cristallisation à une température de 56° à 79°.

Le borax a reçu improprement en chimie le nom de borate sodique, c'est en effet non pas un borate simple, mais le sel disodique du deuxième anhydride d'un acide tétraborique.

$$\left.\begin{matrix}B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right| - 2\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = \left(\begin{matrix}B'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right.\end{matrix}\right)$$

Acide tétraborique (inconnu).	Eau.	2° anhydride tétraborique (inconnu).

$$\left(\begin{matrix}B'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\Theta''\right.\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} + \left(\begin{matrix}B'''\left\{\begin{matrix}\Theta''\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\Theta''\right.\end{matrix}\right)$$

2° anhydride de l'acide tétraborique (inconnu).	Sodium.	Hydrogène.	Sel disodique du 2° anhydride tétraborique (borax).

Hyposulfite de soude. Nous avons vu, en nous occupant des acides de soufre, que ce sel s'obtient en faisant bouillir du sulfite neutre de soude avec du soufre, filtrant et faisant cristalliser. Quant au sulfite neutre qui sert à cet usage, on peut le préparer en divisant en deux une solution de soude caustique, sursaturant une partie par un courant de gaz anhydride sulfureux, et ajoutant ensuite l'autre partie.

1° $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta + S\Theta^2 = S\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta H\end{matrix}\right.$

Soude caustique. Anhydride sulfureux. Sulfite acide de sodium.

2° $S\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta = S\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Sulfite acide de sodium. Soude caustique. Sulfite neutre de sodium. Eau.

L'hyposulfite de soude cristallise en cristaux volumineux, il est amer, se dissout fort bien dans l'eau, et est insoluble dans l'alcool. Ses cristaux renferment de l'eau de cristallisation ; sous l'influence de la chaleur, il subit d'abord la fusion aqueuse, puis devient anhydre, puis se convertit en un mélange de sulfate et de pentasulfure de sodium.

$$4\left(S^2\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right.\right) = Na^2S^5 + 3\left(S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right.\right)$$

Hyposulfite de soude. Pentasulfure de sodium. Sulfate de soude.

Traité par un acide, l'hyposulfite de soude donne lieu à un dégagement d'anhydride sulfureux et à un dépôt de soufre :

$$2\left(S^2\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right.\right) + 2\left(S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\right) = 2\left(S\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right.\right)$$

Hyposulfite de soude. Acide sulfurique. Sulfate de soude.

$$+ 2S\Theta^2 + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Anhydride sulfureux. Soufre. Eau.

La solution de l'hyposulfite de soude dissout les chlorure, bromure et iodure d'argent.

C'est un puissant réducteur.

Hypochlorite de soude $ClNa\Theta$. Ce sel n'est pas connu à l'état de pureté, mais on prépare un mélange de chlorure de sodium et d'hypochlorite de soude par un procédé identique à celui dont on se

sert pour obtenir l'eau de Javelle. Ce mélange appelé chlorure de soude ou liqueur de Labaraque a les mêmes propriétés et les mêmes usages que l'eau de Javelle. C'est un décolorant et un désinfectant.

Caractères des sels sodiques. Les sels sodiques se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Leurs solutions ne sont pas précipitées par les carbonates alcalins, ce qui les rapproche des sels de potasse ;

2° Leur sulfate cristallise avec de l'eau de cristallisation et est efflorescent ; il en est de même du carbonate ;

3° Le bichlorure de platine ne précipite pas les sels de soude, même en présence de l'alcool, malgré les assertions contraires d'Orfila qui devait avoir opéré avec des réactifs impurs ou sur des dissolutions d'une concentration extrême ;

4° Les sels de soude ne sont jamais précipités par les acides tartrique, perchlorique et hydrofluosilicique ;

5° Ils donnent un précipité blanc cristallin, avec le bimétaantimoniate de potasse. Ce réactif doit être bien lavé avant d'être employé, afin qu'il ne contienne pas d'alcali en excès, sans quoi le précipité ne se forme qu'après un temps assez long ;

6° L'acide periodique donne, aussi, avec les solutions concentrées des sels de soude, un précipité de periodate de soude $(INaO^4)^2, Na^2O$.

LITHIUM, RUBIDIUM, CÉSIUM.

Ces trois métaux ont par eux-mêmes trop peu d'importance pour que leur étude puisse trouver place dans un ouvrage comme celui-ci. Nous dirons seulement quelques mots de la méthode analytique qui a permis à MM. Bunsen et Kirchhoff de soupçonner l'existence des deux derniers et qui les a guidés dans les opérations auxquelles ils ont eu recours pour les isoler. Cette méthode a reçu le nom de spectrométrie.

On sait que lorsqu'on décompose par un prisme un faisceau lumineux, on obtient les diverses couleurs de l'arc-en-ciel. On donne à l'ensemble de ces couleurs le nom de spectre.

Lorsqu'on place dans la flamme d'une bougie un composé métallique volatil, un chlorure, je suppose, le spectre de cette flamme se transforme et l'on aperçoit des raies diversement colorées. La couleur et la disposition des raies produites par un métal étant toujours

les mêmes, on a pu déterminer par l'expérience les spectres des divers métaux. On peut donc, à l'examen du spectre que fournit une matière donnée, connaître les métaux qu'elle contient.

Or, MM. Bunsen et Kirchhoff ayant trouvé dans le spectre fourni par le résidu de l'évaporation de certaines eaux minérales des raies qui n'appartenaient à aucun des métaux connus, soupçonnèrent l'existence d'un ou de deux nouveaux métaux, et ils purent isoler le césium et le rubidium.

Dans les expériences qui eurent pour but la séparation de ces corps, la spectrométrie leur servit encore de guide. Lorsqu'ils soumettaient leur matière à des réactions qui divisaient en divers groupes les substances contenues, le spectromètre indiquait dans lequel de ces divers groupes se trouvait le corps cherché.

Le rubidium et le césium ont des propriétés très-voisines de celles du potassium, mais sont encore plus électro-positifs que lui.

ARGENT $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 108 (*) Poids moléculaire = 216

L'argent existe dans la nature à l'état natif, mais en trop faible quantité pour pouvoir suffire au besoin de la consommation. C'est de son sulfure que l'on extrait le plus ordinairement ce métal.

Les opérations métallurgiques que cette extraction nécessite sont trop compliquées pour que nous puissions en parler avec détails. Le sulfure d'argent est transformé en chlorure double d'argent et de sodium sur lequel on fait agir le mercure. Le mercure passe alors à l'état de chlorure et met en liberté l'argent, avec lequel il forme un amalgame; de cet amalgame, on retire l'argent par évaporation. D'autres fois, on précipite l'argent de son chlorure par le fer et l'on agite ensuite la masse avec du mercure, pour produire l'amalgamation.

Dans le premier de ces procédés qui n'est autre que la méthode américaine, l'amalgamation et la réduction marchent de front et toute l'opération se fait à froid; dans le second, qui est pratiqué à Freyberg en Allemagne, l'amalgamation et la réduction sont deux opérations séparées et la chloruration se fait à chaud.

(*) 107,95 d'après les derniers travaux de M. Stas.

L'argent paraît blanc, bien qu'il prenne une couleur jaune lorsqu'on fait réfléchir plusieurs fois un même rayon de lumière à sa surface. Son éclat est remarquable. Il occupe le second rang parmi les métaux pour la malléabilité, l'or occupant le premier ; il est également très-ductile et assez tenace.

L'argent entre en fusion à environ 1000° centigrades. Lorsque après l'avoir fondu, on le laisse refroidir lentement, il cristallise en octaèdres volumineux. On peut le distiller à l'aide du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène ; ses vapeurs affectent la couleur verte.

La densité de l'argent est de 10,4743.

L'argent fondu dissout de l'oxygène qui se dégage dès que sa température s'abaisse. C'est là une simple dissolution de l'oxygène dans l'argent liquide et nullement une combinaison ; il suffit que l'argent soit allié à un peu d'or ou de cuivre pour qu'il perde la propriété dont nous parlons.

L'argent est naturellement mou, il acquiert une dureté plus grande lorsqu'on l'allie au cuivre. C'est ce qui fait que dans les arts on le combine à de faibles quantités de ce dernier métal pour pouvoir le travailler plus commodément. Les proportions de cuivre qui peuvent être ajoutées à l'argent sont fixées par la loi.

Ainsi, les monnaies sont au titre de 900/1000 c'est-à-dire renferment 900 parties d'argent pur sur 1000. La loi admet une tolérance de 3/1000 au-dessus et de 3/1000 au-dessous.

Les médailles sont au titre de 950/1000 avec les mêmes tolérances que pour les monnaies.

Pour les ouvrages d'orfévrerie, il y a deux titres légaux : le titre de 950/1000, et le titre de 800/1000 ; pour chacun la loi admet une tolérance de 5/1000 au-dessous, et ne fixe pas de limite au-dessus.

L'argent ne s'oxyde à l'air, ni à chaud, ni à froid, mais il s'oxyde en présence de l'oxygène ozonisé.

L'acide sulfhydrique noircit l'argent, il se produit dans ce cas du sulfure d'argent et de l'hydrogène :

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S$$

Argent. Acide sulfhydrique. Hydrogène. Sulfure d'argent.

L'acide sulfurique n'attaque l'argent que s'il est concentré et bouillant, il se produit de l'anhydride sulfureux et du sulfate d'argent :

$$2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}SO^{2''}\\Ag^2\end{matrix}\Big\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + SO^2$$

Acide sulfurique. Argent. Sulfate d'argent. Eau. Anhydride sulfureux.

L'acide azotique attaque l'argent à froid et surtout à chaud avec production d'azotate d'argent et de bioxyde d'azote :

$$8\left(\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 3\left(\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}\right) = 6\left(\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Acide azotique. Argent. Azotate d'argent.

$$+ 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2AzO$$

Eau. Bioxyde d'azote.

Au rouge, l'argent décompose l'acide chlorhydrique en formant du chlorure d'argent et mettant de l'hydrogène en liberté :

$$\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

Argent. Acide chlorhydrique. Hydrogène. Chlorure d'argent.

Le contact prolongé de l'argent avec une dissolution de chlorure de sodium donne lieu à la formation d'une certaine quantité de chlorure double d'argent et de sodium qui se dissout, et la liqueur devient alcaline.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

L'argent forme avec chacun de ces corps un seul composé. On connaît le chlorure, le bromure, l'iodure et le fluorure d'argent.

Chlorure d'argent. Le chlorure d'argent existe dans la nature cristallisé en octaèdres; comme il est insoluble, on peut l'obtenir facilement en précipitant la dissolution d'un sel d'argent par de l'acide chlorhydrique, ou par un chlorure soluble.

$$\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Azotate d'argent. Acide chlorhydrique. Chlorure d'argent. Acide azotique.

le chlorure d'argent forme alors une masse blanche caillebotée.

Le chlorure d'argent est absolument insoluble dans l'eau pure. A 10°, l'eau salée en dissout les $\frac{17}{10000}$ du poids du sel qu'elle renferme, à 18° $\frac{24}{10000}$, à 100° $\frac{40}{10000}$, à 0° presque pas.

Le chlorure d'argent se dissout très-bien dans l'hyposulfite de soude, le cyanure de potassium et l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique le dissout aussi, mais en très-faible quantité.

Par évaporation de sa solution ammoniacale ou chlorhydrique, le chlorure d'argent cristallise en octaèdres identiques aux cristaux naturels.

Les rayons chimiques du spectre agissent fortement sur le chlorure.d'argent; aux rayons directs du soleil, ce sel devient immédiatement violet, à la lumière diffuse, la coloration est plus lente à se manifester; dans la lumière rouge ou dans la lumière jaune, qui ne renferment pas de rayons chimiques, le chlorure d'argent se conserve blanc comme dans l'obscurité.

A 260° le chlorure d'argent fond; par le refroidissement il prend l'aspect de la corne, et présente assez peu de dureté pour qu'on puisse le couper avec un couteau; son aspect lui avait fait donner le nom *d'argent corné*. A une très-haute température, il donne des vapeurs.

L'hydrogène naissant réduit le chlorure d'argent à froid, et l'hydrogène libre le réduit à chaud; dans ce dernier cas, toutefois, des traces de chlorure échappent toujours à l'action réductrice, ainsi que M. Lieben s'en est assuré; ce qui fait que tous les procédés analytiques fondés sur cette réduction sont incorrects.

Lorsqu'il n'est pas fondu, il est réduit par le fer et par le zinc. Si on fait un petit tas de chlorure d'argent humide, et qu'on mette au centre une barre de fer, la réduction marche petit à petit du centre à la périphérie, et finit par atteindre cette dernière. Le mercure réduit aussi le chlorure d'argent, et le protochlorure de cuivre jouit également de cette propriété.

$$\underset{\text{Protochlorure de cuivre.}}{Gu^2Cl^2} + \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{2AgCl} = \underset{\text{Bichlorure de cuivre.}}{2GuCl^2} + \underset{\text{Argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}}$$

Lorsqu'on fait bouillir du chlorure d'argent avec une dissolution concentrée de potasse; il se forme de l'oxyde d'argent, et si l'on a ajouté du sucre à la solution, on obtient de l'argent extrêmement pur.

Chauffé au rouge blanc avec du carbonate de potasse et du sel marin; le chlorure d'argent se réduit et donne un culot d'argent métallique. Le sel marin sert à rendre la scorie plus facile à détacher.

$$4\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Ag}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\Theta''\\ \mathrm{K}^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)$$

Chlorure d'argent. — Carbonate de potasse.

$$= 2\mathrm{C}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Ag}\\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right)$$

Anhydride carbonique. — Oxygène. — Argent. — Chlorure de potassium.

Les sulfures métalliques, surtout ceux des métaux électro-positifs, font la double décomposition avec le chlorure d'argent.

Bromure d'argent $\left.\begin{matrix}\mathrm{Ag}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\}$. Le bromure d'argent se rencontre à l'état naturel, et peut être obtenu par les mêmes procédés que le chlorure dont il partage presque toutes les propriétés; il se distingue du chlorure par une moindre solubilité dans l'ammoniaque, et par l'action que la lumière exerce sur lui : préparé à la lumière artificielle il est blanc, mais l'expose-t-on à la lumière diffuse du jour, il devient instantanément jaunâtre et conserve cette teinte sans altération, quelle que soit l'intensité de la lumière à laquelle on puisse ensuite l'exposer.

On peut l'obtenir cristallisé sous la forme d'un solide à 24 faces dérivé de l'octaèdre, mais seulement par l'action de l'acide bromhydrique sur l'argent divisé; il ne cristallise pas par l'évaporation spontanée de sa solution dans l'ammoniaque.

Iodure d'argent $\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{I}\end{matrix}\right\}$. L'iodure d'argent se prépare comme le chlorure et le bromure, et existe comme eux à l'état naturel; il est à peine soluble dans l'ammoniaque, la lumière l'altère avec une extrême facilité, en le faisant virer de la teinte jaunâtre qui est sa couleur naturelle, au bistre, puis au noir.

En faisant agir l'acide iodhydrique sur l'argent très-divisé, on obtient l'iodure argentique cristallisé en prismes dodécaédriques.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC LES MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES.

Avec le soufre, l'argent ne forme qu'un seul sulfure qui correspond à la formule $\mathrm{Ag}^2\mathrm{S}$; avec l'oxygène, il forme trois composés : le sous-oxyde $\mathrm{Ag}^4\Theta$, le protoxyde $\mathrm{Ag}^2\Theta$ et le bioxyde $\mathrm{Ag}^2\Theta^2$; de ces trois sulfures, le protoxyde seul présente quelque intérêt.

Sulfure d'argent $\left.\begin{matrix}\mathrm{Ag}\\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$. Le sulfure d'argent se rencontre, à l'état

naturel, cristallisé dans le système cubique. C'est le principal minerai d'argent; on l'obtient artificiellement en précipitant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique :

$$2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\ Ag\end{matrix}\right\}S$$

Azotate d'argent. — Acide sulfhydrique. — Acide azotique. — Sulfure d'argent.

Le sulfure d'argent est noir; lorsqu'il a été fondu ou fortement chauffé, il prend un aspect métallique; le sulfure naturel a toujours ce dernier aspect. Sa densité est égale à 7,2.

Soumis au grillage, le sulfure d'argent perd de l'anhydride sulfureux, et laisse de l'argent métallique; grillé avec du sel marin, il passe à l'état de chlorure; il passe également à ce dernier état lorsqu'on le laisse pendant longtemps avec du bichlorure de cuivre.

Protoxyde d'argent $\left.\begin{matrix}Ag\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta$. On obtient cet oxyde sous la forme d'une poudre brune et pesante, lorsqu'on précipite un sel d'argent par l'hydrate de soude ou de potasse. Il devrait, dans ce cas, produire un hydrate $\left.\begin{matrix}Ag\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$; mais cet hydrate n'étant pas stable, c'est du protoxyde qui prend naissance.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

Azotate d'argent. — Hydrate potassique.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Azotate de potasse. — Protoxyde d'argent. — Eau

L'oxyde d'argent se décompose facilement en oxygène et argent métallique, lorsqu'on le chauffe. C'est un anhydride basique assez puissant, il se dissout dans les acides en formant des sels bien caractérisés. L'eau en dissout $\frac{1}{3000}$, assez pour décomposer les sels haloïdes solubles et les phosphates.

Lorsqu'on fait digérer l'oxyde d'argent avec l'ammoniaque, on obtient un composé détonant, dont la formule n'est pas encore sûrement déterminée. Les uns considèrent ce corps (argent fulminant) comme répondant à la formule $\left.\begin{matrix}Ag\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$, d'autres croient que c'est un azoture triargentique $\left.\begin{matrix}Ag\\ Ag\\ Ag\end{matrix}\right\}Az$.

Azotate d'argent $\left.\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O$. L'azotate d'argent se prépare en faisant dissoudre de l'argent dans de l'acide azotique bouillant. Si l'argent employé est pur, l'azotate l'est aussi; si l'argent renferme du cuivre comme celui des monnaies ou de la joaillerie, l'azotate d'argent est mêlé d'azotate de cuivre. Le meilleur procédé de purification consiste alors à évaporer à siccité et à fondre le résidu en ayant soin de le maintenir fondu pendant quelque temps. L'azotate de cuivre se décompose en oxyde de cuivre et en produits volatils, et si la température n'est pas trop élevée, la plus grande partie de l'azotate d'argent reste intacte; de temps à autre, on prend avec une baguette une faible portion de la masse, on la dissout dans l'eau; on filtre et l'on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur. Tant que ce réactif produit une teinte bleue, il reste de l'azotate de cuivre intact, lorsque l'ammoniaque n'a plus d'action, la décomposition de ce sel est complète.

On dissout alors toute la masse dans l'eau après avoir laissé refroidir, on filtre pour séparer l'oxyde de cuivre, et l'on évapore à consistance de sirop épais; l'azotate d'argent cristallise par le refroidissement de la liqueur. On peut aussi évaporer à siccité, fondre le sel et le couler en plaques sur une assiette de porcelaine, ou en bâtons dans un petit moule de fer forgé; sous cette dernière forme, il est employé comme caustique superficiel par les médecins, qui lui donnent le nom de pierre infernale.

Au lieu de décomposer l'azotate de cuivre comme nous venons de le dire, il est plus simple, dans lès laboratoires, de traiter le mélange des deux sels par un chlorure soluble qui précipite l'argent seul à l'état de chlorure. Ce chlorure bien lavé et desséché est ensuite chauffé au rouge blanc dans un creuset, après avoir été mélangé avec du carbonate de potasse et du sel marin; il se forme ainsi un culot d'argent très-pur qu'on retire du creuset en brisant ce dernier après refroidissement. Ce culot dissous dans l'acide azotique fournit de l'azotate d'argent très-pur.

L'azotate d'argent cristallise en belles lames rhomboïdales, surtout par l'évaporation de ses solutions acides. Ses cristaux sont transparents.

Fondu, il présente l'aspect d'une masse blanche à structure cristalline.

Comme l'azotate d'argent se décompose par la chaleur en don-

nant de l'argent métallique, il devient noirâtre après avoir subi des fusions répétées. Or, lorsqu'on coule ce sel en bâtons, il y a toujours des résidus que l'on fond une seconde et même une troisième fois, ces résidus prennent alors la couleur que présente souvent la pierre infernale.

La solution d'azotate d'argent est décomposée par l'hydrogène, comme elle le serait par un métal, tel que le zinc : de l'acide azotique prend naissance et de l'argent se dépose.

$$2\left(\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ag\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}$$

Azotate d'argent. Hydrogène. Acide azotique. Argent.

L'azotate d'argent est décomposé par les substances organiques sous l'influence de la lumière. Aussi noircit-il la peau, et sert-il à marquer le linge et à teindre les cheveux; les taches qu'il forme sur la peau disparaissent, si on les lave immédiatement avec une solution de cyanure potassique. Quant aux caractères, dits ineffaçables, qu'on trace sur le linge avec l'azotate d'argent, il suffit pour les faire disparaître, de les soumettre à l'action de l'eau de chlore jusqu'à ce qu'elles soient blanches; et de les laver ensuite à l'eau pure d'abord, à l'eau ammoniacale ensuite.

Les médecins emploient l'azotate d'argent à l'intérieur, comme anti-épileptique. Mais les malades qui le prennent doivent se tenir à l'obscurité, sans quoi leur peau prend une couleur bronzée. Les résultats que l'on obtient par ce moyen sont d'ailleurs douteux.

Caractères des sels d'argent. Les sels solubles d'argent se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ils sont toujours incolores quand il n'entre dans leur composition les éléments d'aucun acide coloré, ils noircissent généralement à la lumière.

2° L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles produisent dans leur dissolution un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent qui n'est point attaqué par les acides, mais qui se dissout avec la plus grande facilité dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude; ce précipité prend une teinte violette à la lumière.

3° Les arsénites et les phosphates solubles y déterminent la formation d'un précipité jaune clair de phosphate ou d'arsénite d'argent solubles dans l'ammoniaque et les liqueurs acides.

4° Les arséniates y produisent un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.

5° L'hydrogène sulfuré y fait naître un précipité noir de sulfure d'argent insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, mais que l'acide azotique transforme facilement en azotate d'argent.

6° Les alcalis fixes donnent en présence des sels d'argent un précipité brun d'oxyde d'argent. Ce précipité mis en contact avec l'ammoniaque devient noir et acquiert des propriétés explosives.

7° Les iodures solubles transforment les sels solubles d'argent en iodure d'argent qui se précipite. Cet iodure est jaunâtre, très-altérable à la lumière, presque insoluble dans l'ammoniaque, mais facilement soluble dans l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium. L'acide azotique bouillant le décompose lentement avec formation d'azotate d'argent et dégagement de vapeurs violettes d'iode.

APPENDICE AUX MÉTAUX MONOATOMIQUES

Combinaisons ammoniacales. Nous avons vu, en nous occupant de l'ammoniaque, que le résidu AzH^4 (ammoniaque), peut fonctionner comme un métal monoatomique; les composés de ce radical sont nombreux, les plus importants et les seuls que nous étudierons sont :

Le monosulfure et le sulfhydrate d'ammonium;
Le chlorure d'ammonium;
Le sulfate d'ammonium;
L'azotate d'ammonium;
Le carbonate d'ammonium.

Monosulfure et sulfhydrate d'ammonium. Lorsqu'on mêle à une basse température deux volumes d'acide sulfhydrique et quatre volumes de gaz ammoniac bien sec, il se produit un corps cristallisé très-instable qui est le monosulfure ammonique $\left.\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}S$. Si, au contraire, on mêle volumes égaux de ces deux gaz, on obtient un produit jaune très-volatil qui n'est autre que le sulfhydrate d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S$.

Ces composés ne sont employés qu'en solution aqueuse; pour les

préparer, on étend d'eau de l'ammoniaque et l'on sursature avec de l'acide sulfhydrique; il se forme ainsi du sulfhydrate d'ammonium.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + AzH^3 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S$$

Acide sulfhydrique. — Ammoniaque. — Sulfure d'ammonium.

ajoute-t-on à ce sulfhydrate une quantité d'ammoniaque égale à celle qui a servi à le préparer, il se transforme en monosulfure.

$$\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S + AzH^3 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}S$$

Sulfhydrate d'ammonium. — Ammoniaque. — Monosulfure d'ammonium.

Ces sulfures ont la propriété de précipiter la plupart des dissolutions métalliques, et sont par ce motif fort utiles dans l'analyse minérale.

Chlorure d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}$. Le gaz ammoniac et l'acide chlorhydrique s'unissent à volumes égaux pour constituer du chlorure d'ammonium.

$$AzH^3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Gaz ammoniac. — Acide chlorhydrique. — Chlorure ammonique.

Mais ce n'est point ainsi qu'on obtient ordinairement ce sel.

Autrefois on le préparait en chauffant dans des fioles de verre la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux; le chlorure ammonique se volatilisait et venait se sublimer sur les parois supérieures des fioles qui étaient froides; on le retirait ensuite en brisant les fioles.

De nos jours on prépare le chlorure d'ammonium en saturant par l'acide chlorhydrique les eaux de condensation des usines à gaz, celles qui proviennent de la distillation des matières animales, et les urines provenant des vidanges. Toutes ces matières contiennent, en effet, du carbonate ou du sulfhydrate d'ammonium.

Lorsque l'acide chlorhydrique est trop cher, on traite ces eaux par le sulfate calcique; une double décomposition s'opère, du carbonate de chaux se précipite, et du sulfate d'ammonium reste dissous. On décante la solution de ce nouveau sel, et lorsqu'elle est concentrée à 19 ou 20 degrés Baumé, on y ajoute du chlorure de sodium en faisant bouillir; une seconde décomposition se produit: du sulfate de

sodium et du chlorure d'ammonium prennent naissance et la majeure partie du sulfate sodique se dépose pendant l'ébullition. Lorsque ce sel cesse de se déposer, on laisse refroidir la solution ; comme alors la solubilité du chlorure ammonique décroît, tandis que jusqu'à 33°, celle du sulfate de soude augmente, le chlorure ammonique se dépose seul.

Le sel obtenu de cette manière est ensuite sublimé et livré au commerce sous forme de pains. Le chlorure d'ammonium, connu dans le commerce sous le nom de sel ammoniac, cristallise en petits octaèdres qui s'enchevêtrent de façon à simuler des aiguilles flexibles.

Lorsqu'on le chauffe il se volatilise sans fondre, à moins qu'on ne le soumette à une pression supérieure à celle de l'atmosphère. L'alcool absolu le dissout fort peu, il se dissout au contraire dans à peu près son poids d'eau bouillante, et dans 2,7 parties d'eau froide ; il abaisse la température en se dissolvant dans l'eau.

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux décomposent le chlorure ammonique : de l'ammoniaque se dégage, et un chlorure métallique prend naissance.

$$2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + Ca''O = CaCl^2 + AzH^3$$

Chlorure ammonique.	Oxyde de calcium.	Chlorure de calcium.	Ammoniaque.

Sulfate d'ammonium $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OAzH^4\\OAzH^4\end{matrix}\right.$. Nous avons vu comment ce sel se fabrique en grand, on le purifie en le grillant légèrement pour détruire les matières organiques dont il est souillé, et le faisant de nouveau cristalliser.

Le sulfate ammonique se présente en cristaux incolores, isomorphes avec ceux de sulfate de potasse ; il se dissout dans deux parties d'eau froide et dans une partie d'eau bouillante, il résiste à la température de 180°, sans se décomposer ; au delà de cette température, il se détruit, et si l'on chauffe assez, il se transforme entièrement en produits volatils ; le sulfate d'ammonium étant le moins cher des sels ammoniques, promet de devenir important en agriculture comme source d'azote.

Carbonates d'ammonium. On obtient du carbonate ammonique en chauffant dans une cornue de fonte un mélange de craie (carbonate de chaux) et de sulfate ammonique ; le carbonate d'am-

monium, qui est volatil, vient se condenser dans les parties froides de l'appareil.

Il a l'aspect d'une masse blanche, translucide, à texture fibreuse; son odeur est franchement ammoniacale, il présente une réaction alcaline.

Une solution de ce sel sursaturée par de l'anhydride carbonique, laisse déposer des cristaux de bicarbonate inaltérables à l'air qui ont pour formule $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{AzH^4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$.

Si au lieu de traiter la solution de carbonate d'ammoniaque du commerce par l'anhydride carbonique, on la sature par l'ammoniaque concentrée, la liqueur laisse déposer des cristaux profondément altérables de sesquicarbonate d'ammoniaque. Ces cristaux répondent à la formule $(\mathrm{CO^2})^3(\mathrm{AzH^4})^4\mathrm{H^2O^5}$. Comme on ne conçoit guère comment une telle molécule peut être constituée, il y a lieu de croire que le sesquicarbonate d'ammoniaque n'est pas un vrai composé atomique, et qu'il est formé par la réunion de deux molécules de bicarbonate ammonique avec une de carbonate neutre.

$$\underset{\text{Sesquicarbonate d'ammonium.}}{(\mathrm{AzH^4})^4\mathrm{H^2O^5}(\mathrm{CO^2})^3} = \underset{\text{Bicarbonate d'ammonium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{AzH^4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}\right)} + \underset{\text{Carbonate neutre d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ (\mathrm{AzH^4})^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}}$$

Le carbonate ammonique neutre n'est pas connu à l'état de liberté.

Quant au carbonate du commerce, il paraît être constitué par un mélange de bicarbonate et de sesquicarbonate, ou plutôt par un mélange de carbonate acide et de carbonate neutre, contenant plus de carbonate acide que le sel connu sous le nom de sesquicarbonate.

Azotate d'ammonium $\left.\begin{matrix}\mathrm{AzO^2}\\ \mathrm{AzH^4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$. On obtient ce sel en saturant de l'ammoniaque ou du carbonate ammonique par de l'acide azotique, et évaporant lentement la solution.

L'azotate d'ammonium cristallise en prismes hexagonaux semblables à ceux du salpêtre, et qui contiennent 12 % d'eau de cristallisation. Ce sel a une saveur piquante, l'eau bouillante en dissout son propre poids, et l'eau froide la moitié de son poids environ; en se dissolvant dans l'eau, il produit un abaissement considérable de température; l'alcool ne le dissout pas.

Soumis à l'action de la chaleur, l'azotate d'ammonium se décompose en eau et protoxyde d'azote :

$$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}O$$

Azotate d'ammonium. — Eau. — Protoxyde d'azote.

L'azotate d'ammonium est contenu dans les eaux pluviales.

Caractères des sels ammoniacaux. Ces sels se reconnaissent à la propriété qu'ils ont de dégager de l'ammoniaque sous l'influence des bases. Pour mettre en évidence cette propriété, on jette un fragment de potasse dans un tube fermé par un bout, et l'on y ajoute un peu du sel à examiner, et quelques gouttes d'eau; dans la partie supérieure du tube on place un papier rouge de tournesol mouillé, et on chauffe le tube; si l'on a un sel d'ammonium, il ne tarde pas à se dégager des vapeurs ammoniacales qui bleuissent le tournesol. Quand le sel est un peu abondant, on sent même très distinctement l'odeur de l'ammoniaque.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX MONOATOMIQUES

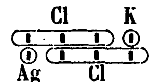
En qualité de monoatomiques, les métaux de ce groupe ne peuvent faire qu'un nombre de combinaisons limité, encore ces combinaisons sont-elles quelquefois instables, comme nous avons vu que c'est le cas pour l'hydrate d'argent $\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O$.

On connaît, en dehors de ces combinaisons, qui obéissent aux lois de l'atomicité, d'autres composés qui ne semblent pas y obéir : tel est le chlorure double d'argent et de sodium AgCl,KCl, dans lequel l'argent se trouve combiné avec trois atomes monoatomiques comme lui.

Il y a quelques années, M. Cannizzaro émit l'idée que de tels corps sont simplement formés par la juxtaposition de deux molécules différentes; qu'ils sont plutôt semblables à ceux dans lesquels entre l'eau de cristallisation, qu'aux vrais composés atomiques. M. Kékulé, qui est revenu récemment sur la même idée, a proposé pour ces corps le nom de combinaisons moléculaires.

L'idée de M. Cannizzaro et de M. Kékulé peut être vraie, mais nous avons vu qu'on peut aussi se rendre compte de l'existence des chlo-

rures, des bromures et des iodures doubles, en admettant que les métalloïdes halogènes sont triatomiques, et qu'ils fonctionnent dans ces corps avec leur capacité de saturation maxima. Le chlorure double d'argent et de potassium serait, selon cette hypothèse, $\left.\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right\}Cl^2$, et sa constitution serait telle que l'indique le dessin symbolique suivant :



DEUXIÈME FAMILLE (MÉTAUX DIATOMIQUES)

—

CALCIUM Ca″

Poids atomique = 40 Poids moléculaire probable = 40

Davy a obtenu le calcium en décomposant la chaux par la pile en présence du mercure et chassant, à l'aide de la chaleur, le mercure de l'amalgame ainsi produit. Plus récemment, M. Caron a pu isoler ce métal en décomposant le chlorure de calcium par le sodium, en présence du zinc et à une haute température; le métal s'obtient allié au zinc, on l'en sépare en soumettant l'alliage à l'action d'une très forte chaleur, après l'avoir placé dans un creuset de charbon de cornue; ainsi préparé, le calcium contient toujours un peu de fer; il est d'une couleur jaune laiton.

La densité du calcium est de 1,5778. Ce métal n'est pas sensiblement volatil.

A l'air humide, il s'oxyde et s'hydrate; après un certain temps, il est entièrement transformé en chaux éteinte.

Dans un flacon plein d'air sec, il se conserve après s'être toutefois recouvert d'une couche grise qui lui ôte l'éclat métallique.

Il brûle difficilement à la flamme du chalumeau à cause de la couche d'oxyde qui se forme immédiatement et qui le préserve d'une oxydation ultérieure.

Le calcium est diatomique; il est donc capable de s'unir à deux atomes d'un élément monoatomique, ou à deux résidus de même atomicité.

Le combine-t-on au chlore, au brome, à l'iode ou au fluor, on ob-

tient le chlorure $Ca''Cl^2$, le bromure $Ca''Br^2$, l'iodure $Ca''I^2$ et le fluorure $Ca''Fl^2$; l'unit-on à l'oxhydryle, on obtient l'hydrate de calcium ou chaux éteinte $Ca''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

Les deux affinités du calcium peuvent aussi être saturées par les deux affinités d'un métalloïde diatomique, tel que l'oxygène ou le soufre, comme dans l'oxyde anhydre CaO et dans le monosulfure CaS.

Le calcium et l'oxygène, étant diatomiques l'un et l'autre, peuvent encore se saturer incomplétement et donner le groupe CaO'' diatomique, comme l'indique la figure suivante

où *a* représente un atome de calcium, et *b* un atome d'oxygène. On voit qu'un des centres d'attraction du calcium est saturé par un des centres d'attraction de l'oxygène et que le groupe contient encore en *c* et en *d* deux centres d'attraction non saturés. Je donnerai à ce radical CaO le nom de calcyle.

On connaît l'oxyde de calcyle CaO,O obtenu par l'action de l'eau oxygénée sur la chaux, et le bichlorure de calcyle CaO,Cl^2, obtenu par l'action du chlore sur le même corps.

Ces composés calcyliques sont remarquables par leur instabilité; tous les corps qui ont une tendance soit à se combiner directement à l'oxyde de calcium, soit à faire avec lui la double décomposition, mettent en liberté l'élément primitivement combiné avec cet oxyde. Ainsi, en faisant agir les acides sur le bioxyde de calcium ou sur le chlorure de calcyle, on met en liberté de l'oxygène ou du chlore et on donne naissance à un sel de chaux.

L'hygiène a mis à profit cette propriété du chlorure de calcyle (chlorure de chaux) pour avoir un dégagement constant et lent de chlore; il suffit pour cela d'abandonner ce composé au contact de l'air, l'anhydride carbonique s'empare de l'oxyde de calcium pour donner naissance à du carbonate de chaux et du chlore se dégage :

$$\left.\begin{matrix}CaO\\Cl^2\end{matrix}\right\} + CO^2 = \left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de calcyle. — Anhydride carbonique. — Carbonate de chaux. — Chlore.

Avant de connaître la diatomicité du calcium, on considérait le

chlorure de chaux comme un mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium que l'on écrivait CaCl + CaClΘ, en attribuant au calcium le poids atomique 20.

Aujourd'hui il est plus simple de considérer ce corps comme du chlorure simple de calcyle ; il est cependant possible qu'il soit formé d'un mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium et qu'on doive écrire sa formule $ЄaCl^2 + \left.\begin{matrix} Єa'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} Θ^2$.

Au lieu du calcyle ЄaΘ, on peut avoir le sulfocalcyle ЄaS″ et même des radicaux plus sulfurés encore ; ainsi s'expliquent l'existence du bisulfure de calcium $Єa''S^2 = ЄaS''S$, et celle du pentasulfure du même métal $ЄaS^{4''}S$.

Parmi les composés que forme le calcium, les plus importants sont : le carbonate de chaux, l'oxyde de calcium ou chaux, le chlorure de calcium, le sulfate de chaux et les phosphates de chaux.

Chlorure de calcium $Єa''Cl^2$. On obtient ce corps en dissolvant du marbre blanc dans de l'acide chlorhydrique pur, évaporant à siccité la liqueur, fondant le résidu dans un creuset et le coulant sur une plaque de marbre. Dès que le chlorure de calcium est solidifié, on le concasse, et on le met dans des flacons pendant qu'il est encore chaud, afin qu'il n'ait pas le temps de devenir humide. Le chlorure de calcium se présente alors sous la forme de plaques blanches.

On peut aussi se contenter d'évaporer à siccité la solution de ce sel et de dessécher ce dernier sans le fondre ; il affecte alors une forme spongieuse.

Enfin, on peut abandonner au refroidissement une solution concentrée à chaud de chlorure de calcium. Le sel cristallise, dans ce cas, en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces ; ces cristaux sont des hydrates, et ont pour formule $Єa''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. + 6$ aq.

Le chlorure de calcium fondu ou simplement desséché est anhydre ; il se dissout dans l'eau en dégageant beaucoup de chaleur et est très-déliquescent ; on s'en sert pour dessécher les gaz, ainsi que les liquides dans lesquels il ne se dissout pas. Pour les gaz, on préfère le chlorure spongieux et pour les liquides le chlorure fondu.

Carbonate de chaux. Ce corps est très-répandu dans la nature, où il existe, soit cristallisé, soit amorphe et avec des degrés d'agrégation fort variables. Le marbre, l'aragonite, le spath d'Islande, la

craie, la pierre à chaux, le calcaire oolithique, etc., sont également constitués par du carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux se décompose avant de fondre, à moins qu'on n'empêche l'anhydride carbonique de se dégager; dans ce dernier cas, il fond et cristallise en se refroidissant : la substance qui se forme est identique au marbre qu'on peut même veiner en y ajoutant des oxydes divers.

Le carbonate de chaux est blanc; il est à peu près insoluble dans l'eau pure. Ce liquide en dissoudrait, suivant M. Peligot, $0^{gr},02$ par litre. Il se dissout dans l'eau chargée d'anhydride carbonique et passe alors à l'état de bicarbonate. Il suffit de faire bouillir cette dissolution pour que le carbonate neutre se précipite en même temps que l'anhydride carbonique se dégage. Cette propriété explique pourquoi certaines eaux produisent ces incrustations calcaires, ces stalagmites et ces stalactites que l'on rencontre dans les grottes, etc., etc.

Le carbonate de chaux est dimorphe : le spath d'Islande et l'aragonite représentent, en effet, deux variétés de ce corps cristallisé dans deux systèmes différents.

En faisant agir les divers acides sur le carbonate de chaux, on obtient un sel de chaux correspondant à l'acide employé et un dégagement d'anhydride carbonique.

Oxyde de calcium (*chaux*). On prépare la chaux en calcinant au rouge le carbonate calcique :

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = CO^2 + CaO$$

Carbonate de chaux. — Anhydride carbonique. — Chaux.

La chaux est blanche. En présence de l'eau, elle foisonne et se délite en dégageant beaucoup de chaleur; elle se transforme alors en hydrate de calcium $\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Cet hydrate, sous l'influence d'une chaleur rouge, perd une molécule d'eau et retourne à l'état de chaux anhydre $Ca''O$. L'hydrate calcique a reçu le nom de chaux éteinte.

La chaux est blanche et infusible aux plus hautes températures. l'eau la dissout un peu; sa solubilité est moindre à chaud qu'à froid: 1 partie de chaux exige pour se dissoudre 778 parties d'eau à 15° et 1270 parties d'eau à 100°.

L'eau sucrée dissout une grande quantité de chaux ; la solution al-

ditionnée d'alcool dépose un composé de chaux et de sucre. La solution de sucrate de chaux se coagule également par la chaleur.

On admet ordinairement que la chaux portée au rouge sombre favorise la décomposition du gaz ammoniac, mais M. Bouis a reconnu qu'il n'y a rien de fondé dans cette assertion.

La chaux abandonnée à l'air se transforme en un carbonate fort dur. Mêlée à des matières siliceuses, comme le sable quartzeux et même à des matières non siliceuses, comme la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), elle donne les mortiers.

La chaux qui renferme de l'argile (silicate d'alumine) a la propriété de durcir sous l'eau. Ce sont de tels mélanges qui constituent les chaux hydrauliques et les ciments. Ces derniers contiennent plus d'argile que les chaux hydrauliques. Quand la chaux, sans contenir de l'argile, contient des substances étrangères, comme la magnésie, elle n'a plus la propriété de foisonner facilement en présence de l'eau. On la nomme alors chaux maigre, par opposition à la chaux la plus pure du commerce, qui prend le nom de chaux grasse.

Dans les laboratoires on obtient la chaux pure en décomposant les calcaires purs, comme le marbre blanc statuaire, par la chaleur. Toutefois on est presque toujours obligé de soumettre la chaux ainsi préparée à un lavage à l'eau distillée, pour la débarrasser d'une petite quantité de chlorure qu'elle renferme.

Phosphates de chaux. On connait trois phosphates de chaux :

Un phosphate neutre. . .

$$\left.\begin{array}{lcl} & \Theta & \\ P\Theta''' & \Theta & \mathrm{Ca}'' \\ & \Theta & \\ & \Theta & \mathrm{Ca}'' \\ P\Theta''' & \Theta & \\ & \Theta & \mathrm{Ca}'' \end{array}\right\}$$

Un phosphate acide.. . .

$$\left.\begin{array}{lcl} & \Theta & \\ P\Theta''' & \Theta & \mathrm{Ca}'' \\ & \Theta & \\ & \Theta & \mathrm{Ca}'' \\ P\Theta''' & \Theta H & \\ & \Theta H & \end{array}\right\}$$

Et un phosphate biacide. . .

$$\left.\begin{array}{lcl} & \Theta H & \\ P\Theta''' & \Theta H & \\ & \Theta & \\ & \Theta & \mathrm{Ca}'' \\ P\Theta''' & \Theta H & \\ & \Theta H & \end{array}\right\}$$

Phosphate neutre. Ce phosphate, improprement connu sous le nom de phosphate basique, forme la base des os des vertébrés ; il y est uni à du carbonate de chaux et à une matière organique. On trouve des gisements de ce sel dans la nature ; on peut l'obtenir artificiellement en versant un mélange de phosphate alcalin et d'ammoniaque dans du chlorure de calcium, lavant et desséchant le précipité qui se forme.

Le phosphate neutre de chaux est insoluble dans l'eau ; mais il s'y dissout à la faveur de l'anhydride carbonique. On a voulu expliquer ainsi sa présence dans les végétaux ; selon M. Paul Thénard, au contraire, les végétaux absorberaient du phosphate d'ammoniaque, et des sels de chaux solubles qui donneraient ensuite du phosphate de chaux par double décomposition.

Tous les acides le font passer à l'état de phosphate acide.

Bouilli avec du carbonate de soude dissous dans l'eau, il donne du carbonate de chaux et du phosphate de soude.

$$\underset{\text{Phosphate neutre de chaux.}}{(PO''')^2Ca^3O^6} + \underset{\text{Carbonate de soude.}}{3(CNa^2O^3)} = \underset{\text{Phosphate de soude.}}{2[PO'''(NaO)^3]} + \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{3CCaO^3}$$

Phosphate acide de chaux $(PO''')^2Ca^2H^2O^6 + 4$ aq. Ce sel s'obtient en précipitant une dissolution de phosphate de soude par une dissolution de chlorure de calcium. On l'appelle improprement phosphate neutre.

Phosphate biacide de chaux $(PO''')^2Ca''H^4O^6$. Ce sel s'obtient en traitant le phosphate neutre par l'acide sulfurique, et reprenant par l'eau, qui dissout le phosphate acide, et laisse le sulfate calcique formé dans la réaction.

$$\underset{\text{Phosphate neutre de chaux.}}{\left(\begin{matrix} PO'''\left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right. \\ PO'''\left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right. \end{matrix}\begin{matrix} Ca'' \\ Ca'' \\ Ca'' \end{matrix}\right)} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Sulfate de chaux.}}{2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca''\right)}$$

$$+ \underset{\text{Phosphate biacide de chaux.}}{\left(\begin{matrix} PO'''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ O \end{matrix}\right. \\ PO'''\left\{\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix} Ca''\right)}$$

Ce sel est ordinairement désigné sous le nom de phosphate acide; il ne sert qu'à la préparation du phosphore.

Sulfate de chaux. On rencontre dans la nature du sulfate de chaux hydraté répondant à la formule $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + aq.$; c'est le gypse ou plâtre à bâtir, et du sulfate de chaux anhydre connu en minéralogie sous le nom d'anhydrite. Ce dernier est sans usage.

Le sulfate de chaux hydraté se trouve souvent en cristaux transparents qui ont la forme de fer de lance et qui se clivent facilement. Il est peu soluble dans l'eau et sa solubilité ne varie pas avec la température. Sa densité est de 2,31.

A chaud, le gypse perd son eau de cristallisation. Si on ne l'a pas trop fortement calciné, il est susceptible de la reprendre en formant une pâte liante, qui durcit bientôt. C'est là ce qui constitue le plâtre à bâtir. Trop fortement chauffé, il devient, comme l'anhydrite, incapable de se combiner à l'eau, et par suite ne peut plus être employé à aucun usage. Chauffé avec des corps réducteurs, comme le charbon, le sulfate de chaux perd son oxygène et laisse un résidu de sulfure de calcium :

$$\underset{\text{Sulfate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Charbon.}}{2C} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Sulfure de calcium.}}{Ca''S}$$

Caractères distinctifs des sels de chaux. Les sels de chaux se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Les carbonates alcalins les précipitent. Le précipité, qui n'est autre que du carbonate de chaux, se dissout dans une quantité d'eau suffisante, à la faveur d'un courant de gaz carbonique. Mais il se dépose de nouveau par l'ébullition de la liqueur.

2° Les sulfates solubles et l'acide sulfurique les précipitent en blanc, mais comme le sulfate de chaux se dissout dans 500 gr. d'eau, on n'obtient pas de précipité avec les dissolutions très-étendues; il suffit cependant, dans ce cas, d'additionner les liqueurs d'alcool pour faire paraître le précipité.

3° L'acide oxalique et les oxalates solubles y produisent un précipité grenu d'oxalate de chaux insoluble dans l'eau, l'acide acétique et la solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque, mais soluble dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique étendus.

4° L'acide hydrofluosilicique ne trouble pas la dissolution des sels de chaux.

5° Le chlorure de calcium et l'azotate de chaux sont facilement solubles dans l'alcool.

STRONTIUM St″	**BARIUM** Ba″
Poids atomique du strontium = 87,5	Poids atomique du barium = 137
Poids moléculaire probable = 87,5	Poids moléculaire probable = 137

Le barium et le strontium sont deux métaux qui présentent de si grandes analogies que nous avons cru ne pas devoir séparer leur étude.

Ces métaux peuvent être préparés au moyen de la pile, par un procédé semblable à celui que nous avons décrit à l'occasion du calcium. Le barium a été également obtenu par l'action du sodium sur l'oxyde de barium chauffé au rouge.

Le barium a une densité de 4 ou 5, et le strontium de 2,5. Le premier de ces métaux est d'un blanc d'argent et le second a une couleur jaune; ni l'un ni l'autre n'ont une volatilité suffisante pour qu'on puisse les distiller.

Le barium et le strontium se comportent dans leurs combinaisons comme le calcium. Ils sont diatomiques, et par suite se combinent à un atome d'oxygène ou de soufre ou à deux atomes monoatomiques. Ainsi on connaît :

Le protoxyde de barium ou baryte $Ba''\Theta$ et le protoxyde de strontium ou strontiane $St''\Theta$;

Les monosulfures de barium et de strontium $Ba''S$ et $St''S$;

Les chlorures de barium et de strontium $Ba''Cl^2$ et $St''Cl^2$, etc.

En outre, un atome de l'un de ces métaux étant capable de s'unir à un autre atome diatomique en formant un groupe de même atomicité que lui, on peut avoir des oxydes et des sulfures de barium et de strontium à plusieurs atomes d'oxygène, des oxychlorures, etc. Les seuls connus de ces composés sont le bioxyde de barium $Ba\Theta^2$, qui s'obtient en chauffant le protoxyde au rouge sombre dans un courant d'air; le bioxyde de strontium $St\Theta^2$ que l'on prépare en faisant agir l'eau oxygénée sur le protoxyde, et les oxychlorures $Ba\Theta Cl^2$ et $St\Theta Cl^2$, que, d'après la nomenclature déjà adoptée par nous pour les composés analogues du calcium, nous appellerons chlorure de barytyle et chlorure de stronzyle.

Enfin, le barium et le strontium peuvent se combiner avec deux oxhydryles, et donner les hydrates

$$Ba''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad St''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$$

Ces hydrates prennent naissance dans l'action directe de l'eau sur les oxydes anhydres correspondants, mais ne peuvent point régénérer ces oxydes anhydres par la calcination. Soumis à l'action du chlore, ils perdent de l'eau et donnent les oxychlorures dont nous avons parlé.

Les principaux minerais de barium et de strontium sont les sulfates de ces métaux. On peut préparer tous leurs autres composés au moyen de ces sels par le procédé suivant :

Le sulfate est calciné avec du charbon, qui le réduit à l'état de sulfure :

$$\underset{\text{Sulfate de baryte.}}{SBa''\Theta^4} + \underset{\text{Charbon.}}{2C} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2C\Theta^2} + \underset{\text{Sulfure de barium.}}{Ba''S}$$

Ce sulfure est ensuite traité par l'acide azotique. Il se produit un azotate et de l'acide sulfhydrique. L'azotate, calciné dans une cornue de porcelaine, laisse de la baryte ou de la strontiane anhydre (oxyde anhydre de barium ou de strontium).

La baryte et la strontiane se délitent en présence de l'eau et passent à l'état d'hydrates. Ces hydrates, en réagissant sur les divers acides, peuvent donner tous les sels connus de ces deux métaux.

On pourrait encore précipiter directement la solution aqueuse du sulfure de barium ou de strontium par un carbonate alcalin. Il se formerait ainsi un carbonate insoluble. Ce carbonate permettrait ensuite de préparer tous les sels possibles. Il suffirait pour cela de le traiter par les divers acides.

Caractères distinctifs des sels de barium et de strontium. Les sels de barium et de strontium se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ils sont précipités par le carbonate d'ammoniaque, ce qui les distingue des sels alcalins et des sels magnésiens, et les rapproche des sels calciques.

2° Les solutions très-étendues d'acide sulfurique et des sulfates solubles, et même la dissolution du sulfate de chaux, précipitent ces sels. Cette propriété les éloigne des sels calciques, qui ne sont point troublés par la solution du dernier de ces réactifs.

3° Les sels barytiques et stronziques se distinguent entre eux par les réactions de l'acide hydrofluosilicique et de la solution étendue de chromate de potasse, qui précipitent seulement les sels barytiques. Ils se distinguent aussi par la solubilité du chlorure de strontium dans l'alcool absolu, où le chlorure de barium est tout à fait insoluble.

MAGNÉSIUM Mg

Poids atomique = 24 Poids moléculaire probable = 24

MM. Deville et Caron ont obtenu le magnésium par le procédé suivant :

On fait un mélange de

Chlorure de magnésium anhydre. .	6 parties.
Sodium coupé en morceaux.	1
Fluorure de calcium.	1
Chlorure de potassium.	1

On jette ce mélange dans un creuset rougi qu'on recouvre de son couvercle. Quand la fusion est complète, on agite la masse, et après le refroidissement on brise le creuset, où l'on trouve des globules de magnésium qu'on agglomère par une nouvelle fusion. Dans cette opération le sodium déplace le magnésium. Le chlorure de potassium sert à produire un chlorure double plus facilement attaquable que le chlorure de magnésium pur. Quant au fluorure de calcium, il fait l'office de fondant.

La densité du magnésium est de 1,743. Ce métal fond à une chaleur modérée et peut être distillé comme le zinc. Ses vapeurs brûlent à l'air avec un vif éclat. Cet éclat est plus considérable encore lorsque la combustion a lieu dans l'oxygène.

Le magnésium pur présente la blancheur et l'éclat de l'argent. Il est inaltérable à l'air sec, mais se ternit rapidement à l'air humide. Il se dissout avec facilité dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène, et peut même décomposer l'eau à froid. Toutefois cette dernière décomposition est fort lente.

Enfin, le magnésium brûle dans le chlore, et les vapeurs de brome, d'iode et de soufre.

Le magnésium est diatomique ; il peut donner des composés de

même nature que le barium, le strontium et le calcium. On connaît :

Le chlorure de magnésium. . . .	$MgCl^2$
Le bromure de magnésium. . . .	$MgBr^2$
L'iodure de magnésium.	MgI^2
Le fluorure de magnésium. . . .	$MgFl^2$
L'oxyde anhydre de magnésium. .	$Mg\Theta$
Le bioxyde de magnésium. . . .	$Mg\Theta^2$
L'hydrate de magnésium.	$Mg''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$

et divers oxysels provenant de la substitution du magnésium à l'hydrogène basique des acides.

Le chlorure, l'oxyde, l'hydrate et, parmi les sels oxygénés, le carbonate et le sulfate, sont les seuls composés importants de magnésium.

Chlorure de magnésium $Mg''Cl^2$. Lorsqu'on dissout l'oxyde ou l'hydrate de magnésium dans l'acide chlorhydrique, de l'eau et du chlorure de magnésium prennent naissance :

$$\underset{\text{Oxyde de magnésium.}}{Mg''\Theta} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Chlorure de magnésium.}}{Mg''\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right.}$$

Mais dès que l'on cherche à évaporer la solution, une réaction inverse de la précédente se produit, l'eau et le chlorure de magnésium se décomposent réciproquement, de l'acide chlorhydrique se dégage, et il reste un résidu d'oxyde magnésique.

Pour obtenir le chlorure de magnésium anhydre, on ajoute du chlorure d'ammonium à la solution de ce sel; il se forme alors un chlorure double de magnésium et d'ammonium qui peut être évaporé sans subir de décomposition; lorsque l'évaporation est terminée on élève assez la température pour que le chlorure ammonique se volatilise et, finalement, il reste de belles lames blanches micacées de chlorure de magnésium.

La décomposition du chlorure de magnésium sous l'influence de l'eau bouillante est le fait qui domine l'histoire de ce sel; si jamais on retirait le sulfate de soude que les eaux mères des salines contiennent, on ne serait plus obligé de préparer ce dernier corps, l'acide chlorhydrique cesserait d'être un produit accessoire et renchérirait beaucoup. On pourrait alors utiliser pour sa préparation la décompo-

sition du chlorure de magnésium par l'eau bouillante. Les eaux mères des marais salants contiennent, en effet, des quantités considérables de chlorure magnésique, et il suffirait de les distiller pour obtenir de l'acide chlorhydrique à bon marché.

La présence du chlorure de magnésium dans presque toutes les eaux est cause que l'eau distillée a toujours une légère réaction acide, si l'on n'a soin d'ajouter un peu de chaux dans la cucurbite de l'alambic.

Oxyde de magnésium MgO. On obtient l'oxyde anhydre de magnésium en calcinant l'hydrate, le carbonate ou l'azotate de ce métal. C'est ordinairement à l'aide du carbonate qu'on le prépare; on se servirait de l'azotate dans le cas spécial où l'on se proposerait d'obtenir un produit plus dense.

L'oxyde préparé à l'aide du carbonate est extrêmement léger, il porte en pharmacie le nom de magnésie calcinée.

L'oxyde de magnésium est un corps blanc, infusible aux plus hautes températures que nous connaissions, et soluble dans la proportion de $\frac{1 \text{ à } 2}{100000}$.

L'oxyde de magnésium se dissout facilement dans les acides en formant des sels bien caractérisés. C'est un anhydride basique.

En médecine, la magnésie calcinée sert à dissiper les aigreurs d'estomac; on l'emploie aussi contre les empoisonnements par les acides de l'arsenic.

Hydrate de magnésium $\left.\begin{matrix}Mg''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. On prépare généralement ce corps en précipitant un sel de magnésie par la potasse ou la soude,

$$\underset{\text{Sulfate magnésique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Mg''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Hydrate de magnésium.}}{\left.\begin{matrix}Mg''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

recueillant et lavant bien le précipité. On peut aussi abandonner de la magnésie calcinée en présence de l'eau; pourvu que la calcination n'ait pas été trop forte, l'oxyde et l'eau se combinent directement.

$$\underset{\text{Oxyde de magnésium.}}{Mg''O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Hydrate de magnésium.}}{\left.\begin{matrix}Mg''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Cet hydrate se rencontre cristallisé dans la nature, mais jusqu'ici on n'a pas pu reproduire artificiellement ces cristaux.

L'hydrate de magnésium est une base qui fait la double décomposition avec les acides et avec leurs anhydrides; lorsqu'il est amorphe, cet oxyde attire directement l'anhydride carbonique de l'air.

Sulfate de magnésium $\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Mg'' \end{matrix}\right\} O^2 + 7$ aq. On prépare généralement le sulfate de magnésium à l'aide de la dolomie, double carbonate de calcium et de magnésium qui abonde dans la nature, et qui est la principale source des composés magnésiques. A cet effet, on traite ce minerai par l'acide sulfurique: il se dégage de l'anhydride carbonique, et il se forme à la fois des sulfates de calcium et de magnésium. Le dernier de ces sulfates étant très-soluble, tandis que le premier l'est à peine, on les sépare facilement par cristallisation.

On peut aussi retirer le sulfate de magnésie de l'eau de mer ou de certaines eaux minérales.

Le sulfate de magnésie est incolore; sa saveur est amère et fort désagréable. Il se dissout dans 3,05 parties d'eau à 14°, et dans 1,38 seulement à 97°. S'il cristallise de sa solution aqueuse à la température ordinaire, il affecte la forme de petits prismes allongés qui renferment 7 molécules d'eau. Mais on peut aussi l'obtenir cristallisé avec 1, 2, 5, 6,... 12 molécules d'eau, en faisant varier les conditions de l'expérience : à 0°, par exemple, il cristallise avec 12 aq.

Le sulfate de magnésie forme avec les sulfates alcalins des sulfates doubles qui cristallisent avec 6 molécules d'eau. Le sel double de magnésium et de potassium répond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Mg'' \end{matrix}\right\} O^2, \quad \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 6aq$$

Le sulfate de magnésie est employé en médecine comme purgatif à la dose de 30 à 60 grammes.

On a constaté que du sulfate de magnésie prend naissance, lorsqu'on fait filtrer de l'eau saturée de sulfate de chaux sur du carbonate de magnésie; ce fait explique la formation du sulfate magnésique que les eaux minérales renferment. Selon toute probabilité, ce sel se produit par le passage à travers des terrains dolomitiques d'eau saturée de sulfate de chaux.

Carbonates de magnésie. Lorsqu'on précipite la solution du sulfate de magnésie par un carbonate alcalin, il se dégage de l'anhy-

dride carbonique, et l'on obtient un précipité qui, lavé, desséché et mis sous forme de cubes, est vendu dans les pharmacies sous le nom de magnésie blanche, ***Magnesia alba.*** Ce corps est un tricarbonate tétramagnésique qui répond à la formule :

$$(C\Theta)^3Mg^4\Theta^7 + 4aq = \left.\begin{array}{l} Mg''\begin{cases}\Theta - \\ \Theta\end{cases}\!\!\Big\}C\Theta'' \\ Mg''\begin{cases}\Theta \\ \Theta\end{cases}\!\!\Big\}C\Theta'' \\ Mg''\begin{cases}\Theta \\ \Theta\end{cases}\!\!\Big\}C\Theta'' \\ Mg''\begin{cases}\Theta \\ -\end{cases}\end{array}\right\} + 4aq.$$

L'équation qui rend compte de la formation de ce composé est la suivante :

$$4\left(\begin{matrix}S\Theta^{2''} \\ Mg''\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) + 4\left(\begin{matrix}C\Theta'' \\ K^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) + 4\left(\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)$$

Sulfate de magnésie. — Carbonate de potasse. — Eau.

$$= 4\left(\begin{matrix}S\Theta^{2''} \\ K^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) + (C\Theta'')^3Mg''^4\Theta^7 + 4aq + C\Theta^2$$

Sulfate de potasse. — Magnésie blanche. — Anhydride carbonique.

La magnésie blanche happe à la langue, et n'a aucun goût bien qu'un peu soluble ; elle se dissout dans les acides, en donnant des sels magnésiens, tandis que de l'anhydride carbonique se dégage. En médecine, on l'emploie contre les acidités de l'estomac.

Lorsqu'on met la magnésie blanche en suspension dans l'eau, et qu'on fait passer à travers la liqueur un courant de gaz anhydride carbonique, il se forme un bicarbonate de magnésie qui se dissout.

La dissolution de ce sel évaporée dans un courant d'anhydride carbonique, abandonne du carbonate neutre de magnésium anhydre $\begin{matrix}C\Theta'' \\ Mg''\end{matrix}\Big\}\Theta^2$; par l'évaporation spontanée, la même solution laisse déposer du carbonate neutre hydraté ; si l'évaporation a lieu à la température ordinaire, les cristaux qui se forment renferment 3 aq ; ils en contiennent 5, lorsque l'évaporation se fait à une basse température : les cristaux qui renferment 5 aq. sont efflorescents.

Réactions des sels magnésiens. Les sels magnésiens solubles se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ils ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique, ni par les sulfures alcalins;

2° Le carbonate d'ammoniaque ne les précipite pas;

3° L'ammoniaque y fait naître un précipité d'hydrate de magnésium, si les liqueurs sont neutres et ne contiennent pas de sels ammoniacaux, sans quoi il se formerait un sel double ammoniaco-magnésien indécomposable par l'ammoniaque. Même quand la liqueur est neutre, la moitié du sel seulement est décomposée, parce qu'il se produit dans la réaction un sel ammoniacal qui s'oppose à la décomposition de l'autre moitié;

4° Le phosphate d'ammoniaque produit dans la solution des sels de magnésium un précipité grenu et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

ZINC Zn

Poids atomique = 32,75 Poids moléculaire = 32,75

Le zinc s'extrait de la blende (sulfure de zinc) et de la calamine (carbonate de zinc). Ces deux minerais sont grillés. La blende se transforme en oxyde par oxydation, et le carbonate donne également de l'oxyde, en perdant de l'anhydride carbonique. L'oxyde produit, calciné avec du charbon, donne du zinc métallique. L'appareil qui est destiné à cette réduction peut être tel que le métal fonde et s'écoule à mesure qu'il devient libre: on dit alors que l'on emploie la méthode *per descensum;* mais on peut aussi faire usage d'appareils dans lesquels le zinc se réduit en vapeurs et distille: c'est ce qui constitue la méthode *per ascensum.*

Le zinc du commerce est impur; on peut le distiller, mais on ne parvient pas ainsi à le débarrasser des métaux étrangers. Le meilleur moyen pour l'avoir pur consiste à réduire l'oxyde de zinc pur par le charbon également pur que l'on prépare en calcinant du sucre.

Le zinc présente une couleur d'un gris bleuâtre, il paraît être dimorphe; son point de fusion est 500°, il distille au rouge.

Le zinc est peu flexible, mais très-malléable; lorsqu'il est allié à d'autres métaux, il devient cassant; il acquiert la même propriété lorsqu'on le chauffe à 200°.

Le zinc a une densité qui varie de 6,86 à 7,21, selon qu'il est simplement fondu ou qu'il est laminé.

A la température ordinaire, le zinc s'oxyde à la surface, mais l'oxyde formé préserve le métal d'une oxydation ultérieure; au rouge, il brûle avec beaucoup d'éclat, en répandant des fumées blanches d'oxyde de zinc. C'est même ainsi que l'on prépare cet oxyde dans l'industrie.

Le zinc décompose la vapeur d'eau à 100°; à froid, il se substitue à l'hydrogène des acides. Nous avons vu que c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'hydrogène.

L'argent, l'or, le platine, le cuivre, le bismuth, l'antimoine, l'étain, le cadmium, le mercure, le plomb, etc, sont déplacés par le zinc de leurs solutions salines.

A chaud, les hydrates de potassium et de sodium, et même la solution d'ammoniaque, dissolvent ce métal avec dégagement d'hydrogène. Avec les alcalis fixes, il se forme, dans ce cas, des zincates alcalins.

$$2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} \Theta\right) + Zn'' = \begin{matrix}Zn''\\K^2\end{matrix}\Big\} \Theta^2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Potasse. Zinc. Zincate de potasse. Hydrogène.

En sa qualité de métal diatomique, le zinc se combine avec deux atomes de chlore, de brome et d'iode, en donnant un chlorure $Zn''\Big\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$, un bromure $Zn''\Big\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$ et un iodure $Zn''\Big\{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}$. Ce métal forme, en outre, avec l'oxygène un protoxyde $Zn''\Theta$ et un bioxyde $Zn''\Theta^2$; au protoxyde correspond un hydrate $\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2$, qui fournit une série de sels par la substitution des radicaux acides à l'hydrogène typique qu'il renferme. Enfin, le zinc forme avec le soufre un monosulfure $Zn''S$.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

Chlorure de zinc $Zn''\Big\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$. On peut préparer ce corps en chauffant le zinc dans un courant de chlore. Le métal brûle dans ce cas et se convertit en chlorure, mais on obtient le chlorure de zinc plus rapidement et à meilleur marché en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique.

$$Zn'' + 2\begin{pmatrix} H \\ Cl \end{pmatrix} = Zn''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Zinc. Acide chlorhydrique. Chlorure de zinc. Hydrogène.

Lorsque le métal est dissous, on filtre pour séparer quelques impuretés que le zinc du commerce contient, et qui ne se dissolvent pas, puis on évapore à siccité.

Lorsque l'évaporation est achevée, on donne un coup de feu pour fondre la masse, on la coule sur une dalle propre, et dès qu'elle est solidifiée, on la concasse, et on la met dans un flacon bien bouché. Si on la laissait se refroidir à l'air, elle deviendrait humide à la surface. Les anciens chimistes donnaient à cette matière le nom de beurre de zinc.

Au lieu d'évaporer à sec, arrête-t-on l'opération lorsque la liqueur est déjà fort concentrée, le chlorure de zinc se dépose par le refroidissement en cristaux hydratés.

Le chlorure de zinc est grisâtre, il fond à 250°; à 400°, il commence à répandre des vapeurs. C'est un corps extrêmement déliquescent; il produit beaucoup de chaleur en se dissolvant dans l'eau, son avidité pour ce liquide est telle qu'il mortifie les tissus vivants, en s'emparant de l'eau qu'ils renferment. Aussi les médecins l'emploient-ils comme caustique.

L'alcool dissout également le chlorure de zinc. Lorsqu'on chauffe une telle dissolution, l'alcool se déshydrate, et selon la proportion de chlorure de zinc que l'on a employée, il se produit de l'éthylène C^2H^4 ou de l'éther $C^4H^{10}O$.

$$C^2H^6O = H^2O + C^2H^4$$

Acool. Eau. Ethylène.

$$2C^2H^6O = H^2O + C^4H^{10}O$$

Acool. Eau. Ether.

Bromure de zinc $Zn''\left\{\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right.$. Il s'obtient comme le chlorure, et jouit de propriétés analogues.

Iodure de zinc $Zn''\left\{\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right.$. On le prépare en broyant de l'iode et de la limaille de zinc sous l'eau. C'est un corps blanc soluble dans l'eau. Il se présente en aiguilles cristallisées; sa saveur est styptique et désagréable. Ce composé pourrait être employé en médecine. Suivant Bouchardat, il serait très-préférable à l'iodure de plomb.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC LES MÉTALLOIDES DIATOMIQUES.

Protoxyde de zinc $Zn''\Theta$. Dans l'industrie, on prépare directement l'oxyde de zinc par la combustion directe du métal. A cet effet, on chauffe le zinc jusqu'à ce qu'il répande des vapeurs, et on l'enflamme; la fumée est ensuite entraînée par un courant d'air dans une série de chambres, ou l'oxyde de zinc se dépose.

L'oxyde de zinc ainsi préparé se nommait autrefois *lana philosophica*, *nihilum album*, *fleurs de zinc*, *pomphalix*.

On pourrait aussi préparer l'oxyde de zinc en chauffant l'hydrate de ce métal, en en calcinant l'azotate ou le carbonate, et en chauffant le bisulfite de zinc, obtenu lui-même par l'action de l'anhydride sulfureux sur la blende (sulfure de zinc) pulvérisée et en suspension dans l'eau.

L'oxyde de zinc est blanc à la température ordinaire; il jaunit lorsqu'on le chauffe, et reprend sa couleur première en se refroidissant. Lorsqu'il provient de la calcination du métal, il est léger et floconneux; lorsqu'il a été préparé à l'aide du bisulfite, il présente un aspect spongieux et est également très-léger; enfin, lorsqu'on l'a obtenu en calcinant l'azotate, il est pulvérulent et lourd.

L'oxyde de zinc est absolument fixe, l'eau n'en dissout que $\frac{1}{100000}$, ce qui n'empêche pas la solution d'être sensible au tournesol.

L'oxyde de zinc est un anhydride basique, qui fait la double décomposition avec les acides, et donne des sels bien définis, isomorphes avec ceux de magnésium

Il est employé en médecine comme antispasmodique; on l'a vanté contre l'épilepsie. Il est aujourd'hui employé dans la peinture, où il remplace la céruse (carbonate de plomb).

Hydrate de zinc $\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Lorsqu'on verse une dissolution alcaline dans la dissolution d'un sel de zinc, il se forme un précipité qui, recueilli sur un filtre et bien lavé, constitue l'hydrate de zinc.

Cet hydrate perd une molécule d'eau sous l'influence de la chaleur, et laisse un résidu d'oxyde de zinc anhydre.

L'hydrate de zinc fait la double décomposition avec les acides, et donne des sels qui proviennent de la substitution des radicaux de ces acides à son hydrogène typique; c'est même une base assez puissante. Toutefois, en présence des bases énergiques, il peut aussi

échanger son hydrogène contre un métal et fournir des zincates; il joue, dans ce cas, le rôle d'un acide faible,

$$1^\circ \left.\begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} Az\Theta^2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) = \left.\begin{matrix} Zn'' \\ (Az\Theta^2)^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right)$$

Hydrate de zinc. — Acide azotique. — Azotate de zinc. — Eau.

$$2^\circ \left.\begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) + \left.\begin{matrix} Zn'' \\ K^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Hydrate de zinc. — Hydrate potassique. — Eau. — Zincate de potasse.

Sulfate de zinc $\left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ Zn'' \end{matrix}\right\} \Theta^2$. Dans les laboratoires, on prépare le sulfate de zinc en faisant dissoudre le zinc métallique dans l'acide sulfurique dilué :

$$Zn'' + \left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 = \left.\begin{matrix} S\Theta^2 \\ Zn'' \end{matrix}\right\} \Theta^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Zinc. — Acide sulfurique. — Sulfate de zinc. — Hydrogène.

On utilise, à cet égard, les résidus de la préparation de l'hydrogène; on n'a, en effet, qu'à filtrer ces liqueurs et à les faire cristalliser.

Dans l'industrie, on grille la blende naturelle (sulfure de zinc); l'oxygène se fixe sur ce corps, qui passe ainsi à l'état de sulfate. On traite ensuite la masse par l'eau, qui dissout le sulfate de zinc; on décante et l'on fait cristalliser :

$$Zn''S + 2\left(\left.\begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ Zn'' \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Sulfure de zinc. — Oxygène. — Sulfate de zinc.

Pour rendre le transport de ce sel plus facile, on le fond dans son eau de cristallisation, et on le coule en pains.

Le sulfate de zinc se dissout dans deux ou trois fois son poids d'eau à la température ordinaire. A cette même température, il cristallise avec 7 molécules d'eau de cristallisation; il peut aussi cristalliser avec des quantités d'eau différentes, lorsqu'on fait varier les conditions dans lesquelles la cristallisation s'opère. Dans tous les cas, les cristaux de sulfate de zinc sont isomorphes avec les cristaux de sulfate de magnésium, qui renferment la même quantité d'eau.

Le sulfate de zinc se combine avec les sulfates alcalins, et donne des sels doubles qui cristallisent avec 6 molécules d'eau. Le sel double de zinc et de potassium répond à la formule

$$\left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ Zn'' \end{matrix}\right\} \Theta^2, \left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ K^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 6aq.$$

Fortement chauffé, le sulfate de zinc se décompose et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

Bioxyde de zinc $Zn''O^2$. Ce corps s'obtient en traitant le protoxyde du même métal par l'eau oxygénée.

$$\underset{\text{Protoxyde de zinc.}}{Zn''O} + \underset{\text{Eau oxygénée.}}{H^2O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Bioxyde de zinc.}}{Zn''O^2}$$

C'est un corps peu stable.

Sulfure de zinc $Zn''S$. Ce corps existe dans la nature cristallisé en octaèdres réguliers ; il a reçu le nom de blende. On peut l'obtenir artificiellement en précipitant un sel de zinc par les sulfures solubles.

$$\underset{\text{Sulfate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Zn''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Sulfure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Sulfure de zinc.}}{Zn''S}$$

Grillé, le sulfure de zinc se convertit selon la température en sulfate, ou bien en anhydride sulfureux et en oxyde.

$$1^\circ\quad \underset{\text{Sulfure de zinc.}}{Zn''S} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Zn''\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$2^\circ\quad \underset{\text{Sulfure de zinc.}}{2Zn''S} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2SO^2} + \underset{\text{Oxyde de zinc.}}{2Zn''O}$$

Le sulfure de zinc se dissout dans les acides avec dégagement d'acide sulfhydrique.

$$\underset{\text{Sulfure de zinc.}}{Zn''S} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Carbonate de zinc. Le carbonate de zinc se rencontre dans la nature, il a reçu le nom de calamine en minéralogie ; en dehors de la métallurgie du zinc, il n'a aucun emploi.

Réactions des sels de zinc. Les sels de zinc se reconnaissent aux caractères suivants :

1° L'acide sulfhydrique ne les précipite pas, à moins que le sel ne dérive d'un acide faible, comme l'acide acétique, auquel cas il se forme un précipité blanc de sulfure de zinc.

2° Le sulfure d'ammonium y fait naître un précipité blanc de sulfure de zinc, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

3° La potasse y produit un précipité blanc d'hydrate de zinc soluble dans un excès de réactif.

4° L'ammoniaque se comporte comme la potasse.

5° Les carbonates de potassium et de sodium donnent avec les sels de zinc un précipité blanc de carbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif.

6° Le carbonate d'ammoniaque agit de la même manière, à cette différence près que le précipité se dissout dans un excès de réactif.

CADMIUM Ꞓd

Poids atomique = 112 Poids moléculaire = 112

Le cadmium est presque constamment uni au zinc dans la nature. Lorsqu'on soumet les minerais zincifères aux opérations métallurgiques, le cadmium distille le premier, parce qu'il est plus volatil que le zinc; par des distillations successives, on peut l'obtenir pur.

Le cadmium est blanc, très-ductile et très-malléable; sa densité est de 8,7; il fond au-dessous du rouge et sa vapeur brûle à l'air avec éclat.

Il forme des composés entièrement analogues à ceux que forme le zinc. Ainsi l'on connaît :

Un oxyde.	ꞒdΘ
Un sulfure.	ꞒdS
Un hydrate	$Ꞓd'' \left\{ \begin{matrix} ΘH \\ ΘH \end{matrix} \right.$
Un chlorure.	$ꞒdCl^2$
Un bromure.	$ꞒdBr^2$
Un iodure.	$ꞒdI^2$, etc.

L'oxyde et l'hydrate de cadmium font la double décomposition avec les acides, et donnent naissance à des sels qui sont isomorphes avec ceux de zinc et de magnésium.

Ces sels jouissent des propriétés suivantes :

1° L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité jaune insoluble dans les sulfures alcalins et soluble dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité se forme même lorsque le sel de cadmium est mêlé à une solution de cyanure potassique.

2° La potasse et la soude y font naître un précipité blanc d'hydrate de cadmium insoluble dans un excès de réactif.

3° L'ammoniaque donne le même précipité, mais un excès de réactif le dissout.

CUIVRE Cu

Poids atomique = 63 Poids moléculaire probable = 63

Il existe dans la nature du cuivre natif, mais le principal minerai de ce métal est un sulfure double de cuivre et de fer.

Ce minerai est d'abord soumis à un grillage qui transforme le sulfure de fer en oxyde de fer et anhydride sulfureux. L'oxyde de fer passe dans les scories siliceuses à l'état de silicate fusible.

Le produit de cette première opération se nomme matte.

La matte, soumise à un traitement identique à celui que nous venons de décrire, achève de se dépouiller de fer et donne ce que l'on appelle la matte blanche.

En grillant ensuite la matte blanche, on obtient le cuivre brut; le sulfure de cuivre se transforme, en effet, en anhydride sulfureux et oxyde de cuivre, et ce dernier oxyde réagit sur le sulfure non encore décomposé, en donnant naissance à du cuivre et à de l'anhydride sulfureux.

$$Cu^2S + 2CuO = 4Cu + SO^2$$

Sous-sulfure de cuivre.	Protoxyde de cuivre.	Cuivre.	Anhydride sulfureux.

En grillant le cuivre brut dans un four siliceux, on détermine la formation d'une certaine quantité d'oxyde qui achève d'éliminer le soufre en même temps que les oxydes des métaux étrangers s'unissent à la silice du four et forment des silicates qui passent dans les scories.

Enfin, pour que le cuivre ne contienne pas d'oxyde, on le fond; on place du charbon à sa surface et l'on agite la masse avec du bois vert. Les gaz carbonés, qui se dégagent de ce bois sous l'influence de la chaleur, achèvent de réduire l'oxyde de cuivre qui est disséminé dans la masse métallique.

Ces deux dernières opérations prennent le nom d'affinage.

On peut obtenir du cuivre chimiquement pur en réduisant l'oxyde de ce métal par l'hydrogène.

A cet effet, on place l'oxyde de cuivre pur dans une petite boule (*fig.* 34), soufflée au milieu d'un tube de verre; on met une des extrémités de ce tube en communication avec un appareil qui produit de l'hydrogène, en interposant toutefois un tube dessicateur entre lui et cet appareil, et on laisse le tube communiquer librement avec l'atmosphère par son autre extrémité.

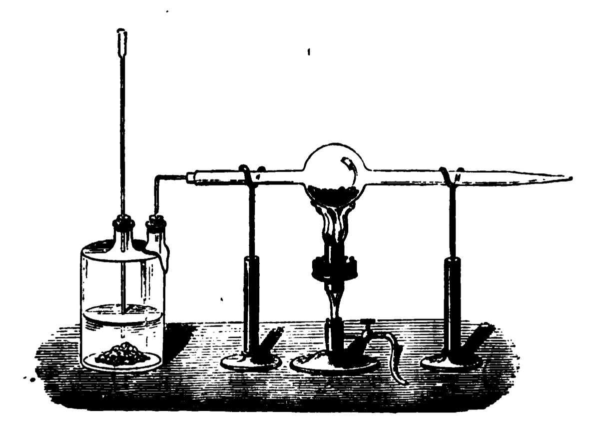


Fig. 34.

Lorsque l'hydrogène a passé pendant assez longtemps pour que la totalité de l'air ait été expulsée, on chauffe l'oxyde de cuivre avec une lampe à alcool (*), de l'eau se forme et le cuivre devient libre.

$$\underset{\text{Oxyde de cuivre.}}{\mathrm{Cu''O}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{Cuivre.}}{\mathrm{Cu''}}$$

L'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau.

Le cuivre est rouge; sa malléabilité est suffisante pour qu'on puisse le réduire en feuilles transparentes; il est également très-ductile et très-tenace.

On l'obtient artificiellement cristallisé en cubes, et c'est également

(*) Si l'on chauffait avant que l'air eût été expulsé, on aurait une explosion, à cause du mélange détonant qui se formerait dans la boule.

cette forme qu'il affecte dans la nature. La densité de ce métal est de 8,85.

Le cuivre acquiert par le frottement une odeur désagréable. Il fond à 778° environ ; il ne s'oxyde pas à l'air sec, à la température ordinaire ; à chaud, il s'oxyde sans incandescence ; exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche de carbonate de cuivre hydraté (vert de gris), mais cette couche préserve le métal contre une altération plus profonde.

L'acide azotique attaque le cuivre à froid, et l'acide sulfurique le dissout à chaud ; dans le premier cas, il se produit du bioxyde d'azote et de l'azotate de cuivre ; dans le second, du sulfate de cuivre et de l'anhydride sulfureux.

1° $$8\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3Cu'' = 3\left[\left.\begin{matrix}(AzO^2)^2\\Cu''\end{matrix}\right\}O^2\right]$$

Acide azotique. — Cuivre. — Azotate de cuivre.

$$+\ 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2AzO$$

Eau. — Bioxyde d'azote.

2° $$2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + Cu'' = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + SO^2$$

Acide sulfurique. — Cuivre. — Sulfate de cuivre. — Eau. — Anhydride sulfureux.

En présence des acides, le cuivre absorbe facilement l'oxygène de l'air ; il s'oxyde aussi en présence de l'ammoniaque et se dissout en donnant une liqueur d'un beau bleu.

Le cuivre, préalablement chauffé, brûle dans le chlore en donnant naissance à du bichlorure de cuivre. Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le brome et la plupart des métaux.

Le cuivre forme deux séries de composés. Diatomique, il peut se combiner directement à deux radicaux monoatomiques, ou à un radical diatomique comme lui et se saturer ainsi. De là, toute une série de composés qui ont reçu le nom de composés au maximum ou de composés cuivriques. Tels sont :

Le bichlorure de cuivre.	$Cu''Cl^2$
Le bibromure de cuivre	$Cu''Br^2$
Le bifluorure de cuivre..	$CuFl^2$
Le protoxyde de cuivre..	$Cu''O$
L'hydrate de cuivre au maximum, ou	

hydrate cuivrique	$Cu''(OH)^2$
Le protosulfure de cuivre.	$Cu''S$

et les divers sels oxygénés au maximum qui résultent de la substitution des radicaux d'acides à l'hydrogène de l'hydrate cuivrique.

En raison de la diatomicité du cuivre, il peut aussi arriver que deux atomes de ce métal s'unissent en n'échangeant entre eux qu'une seule atomicité, et forment le groupe Cu^2 diatomique, comme le montre la figure suivante :

Cu
Cu $= (Cu^2)''$

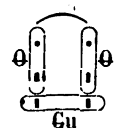
le groupe Cu^2 étant diatomique, peut se combiner tout aussi bien que l'atome Cu avec le chlore, le brome, l'iode, etc., et comme les combinaisons qu'il forme présentent une stabilité suffisante, on a une seconde série de composés de cuivre, connus sous le nom de composés au minimum ou de composés cuivreux, et dans lesquels, au lieu de l'atome simple Cu'', fonctionne le groupe Cu^2. Tels sont :

Le protochlorure.	Cu^2Cl^2
Le protobromure.	Cu^2Br^2
Le protoiodure.	Cu^2I^2
Le protofluorure.	Cu^2Fl^2
Le sous-oxyde	Cu^2O
Le sous-sulfure.	Cu^2S

et les protosels fort instables, résultant de la substitution du groupe Cu^2 diatomique à un nombre pair d'atomes de l'hydrogène typique des acides.

En outre de ces deux séries de composés, le cuivre forme encore, avec l'oxygène, un bioxyde CuO^2, et un acide cuivrique, dont la composition n'est point encore exactement déterminée.

La diatomicité de l'oxygène explique comment plusieurs atomes de ce corps peuvent s'unir à un seul atome de cuivre : deux atomes d'oxygène peuvent échanger chacun une atomicité avec le cuivre, et une entre eux, comme on le voit à l'aide de la figure qui suit :



COMPOSÉS CUIVRIQUES.

Ceux de ces composés que nous passerons en revue sont : le bichlorure, le protosulfure, le protoxyde, l'hydrate, le sulfate, l'azotate et les carbonates.

Bichlorure de cuivre $Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. Ce composé se forme par l'action directe du chlore sur le cuivre, il prend encore naissance lorsqu'on fait dissoudre le protoxyde de ce métal dans l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Cuivre.}}{Cu''} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bichlorure de cuivre.}}{Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Protoxyde de cuivre.}}{Cu''O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Bichlorure de cuivre.}}{Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Le bichlorure de cuivre est soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution aqueuse concentrée à chaud dépose, en se refroidissant, des cristaux hydratés, qui ont pour formule $Cu''Cl^2 + 2$ aq. Ces cristaux ont la forme de longues aiguilles d'un bleu verdâtre.

La solution alcoolique de ce sel brûle avec une magnifique flamme verte.

Protosulfure de cuivre $Cu''S$. Ce corps n'existe pas isolé dans la nature, on l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la dissolution aqueuse d'un sel cuivrique, le bichlorure par exemple :

$$\underset{\text{Bichlorure de cuivre.}}{Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sulfure de cuivre.}}{Cu''S}$$

Il se précipite sous la forme d'une masse noire très-altérable à l'air, dont il attire l'oxygène pour se convertir en sulfate.

$$\underset{\text{Protosulfure de cuivre.}}{Cu''S} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Sulfate de cuivre au maximum.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\right\}O^2}$$

Le protosulfure de cuivre perd la moitié de son soufre lorsqu'on le chauffe, et se transforme en sous-sulfure.

$$\underset{\text{Protosulfure de cuivre.}}{4CuS} = \underset{\text{Sous-sulfure de cuivre.}}{2Cu^2S} + \underset{\text{Soufre.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}}$$

Protoxyde de cuivre CuO. On peut obtenir cet oxyde : 1° En chauffant du cuivre à l'air, il se forme à la surface du métal une couche d'oxyde qui se détache facilement; 2° en calcinant l'azotate de cuivre; 3° en chauffant l'hydrate cuivrique; il suffit, pour déshydrater ce dernier corps, de le faire bouillir avec de l'eau.

Quel que soit le procédé de préparation que l'on ait employé, et à quelques différences près dans les propriétés physiques de l'oxyde qui peut être plus ou moins compacte, ce composé se présente avec les propriétés suivantes :

C'est une poudre noire et amorphe qui résiste à une très-haute température, sans se décomposer et sans fondre. Toutefois lorsqu'on le chauffe trop fortement, toute la masse se réunit en un seul bloc, qui présente une extrême dureté et qui, lorsqu'on le concasse, a une couleur jaunâtre. Cet oxyde paraît être dans un état allotropique particulier. M. Lieben a observé, en effet, qu'il possède alors la faculté de s'agréger à une plus basse température, que lorsqu'il n'a pas été surchauffé. Il perd du reste cette propriété après qu'on l'a chauffé plusieurs fois à une température insuffisante pour l'agréger, et qu'on l'a laissé refroidir ensuite.

Le protoxyde de cuivre est un anhydride basique qui fait la double décomposition avec les acides, en donnant des sels au maximum. Il est très-employé dans les laboratoires, où l'on s'en sert pour faire des analyses organiques.

Hydrate cuivrique $\left.\begin{matrix}Cu''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. On obtient cet hydrate en précipitant la solution du bichlorure, ou du sulfate, ou de tout autre sel de cuivre au maximum par une base alcaline. Le précipité qui se forme, doit être bien lavé et desséché à la température ordinaire; il présente une nuance bleu sale.

Si l'on fait bouillir la liqueur au milieu de laquelle il est précipité, il perd de l'eau et se transforme en oxyde anhydre; à plus forte raison se déshydrate-t-il lorsqu'on le chauffe à feu nu.

$$\underset{\text{Hydrate cuivrique.}}{\left.\begin{matrix}Cu''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Protoxyde de cuivre.}}{Cu''O}$$

L'hydrate de cuivre se dissout dans l'ammoniaque, qui prend alors une nuance d'un beau bleu.

Sulfate de cuivre au maximum $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\right\}O^2$. Dans les labora-

toires, on prépare ce corps en attaquant à chaud le cuivre par l'acide sulfurique concentré, reprenant par l'eau et fesant cristalliser.

$$\underset{\text{Cuivre.}}{Cu''} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\} O^2\right)} = \underset{\text{Sulfate de cuivre.}}{\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\Big\} O^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right)} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2}$$

On utilise à cet effet les résidus de la préparation de l'anhydride sulfureux.

Dans l'industrie, on chauffe à l'air du sulfure de cuivre. Ce corps absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme en sulfate, qu'on sépare du minerai non attaqué par lessivage et évaporation.

Le sulfate de cuivre du commerce renferme presque toujours du sulfate de fer, le plus sûr moyen d'obtenir ce sel exempt de fer, consiste à le dissoudre dans l'eau, et à précipiter par l'hydrogène sulfuré sa dissolution préalablement acidulée. Le cuivre se précipite seul; le précipité bien lavé et abandonné au contact simultané de l'air et de l'eau, se transforme en sulfate, qu'on fait cristalliser après avoir filtré la solution. Le sulfate de cuivre est connu dans le commerce sous le nom de vitriol bleu ou couperose bleue. C'est un corps insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau ; il cristallise de sa solution dans ce dernier liquide, en parallélipipèdes obliques bleus. Ces cristaux sont hydratés, et ont pour formule $\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\Big\} O^2 + 5$ aq.

Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate de cuivre hydraté, il perd 4 aq.; à 243°, il perd l'eau qu'il contient encore et devient anhydre. Il constitue alors une poudre blanche qui présente l'aspect de la farine. La moindre quantité d'eau lui rendant sa nuance bleue, ce corps devient un réactif précieux pour reconnaître la présence de l'eau.

Les cristaux de sulfate de cuivre sont isomorphes avec ceux de sulfate de magnésie, de zinc ou de cadmium, quand ces derniers renferment comme lui cinq molécules d'eau. Ce sel forme des sulfates doubles avec les sulfates alcalins. Il se combine aux sulfates de magnésie, de zinc, de fer au minimum, etc., en donnant des cristaux qui renferment cinq molécules d'eau, quand le cuivre y domine, et sept lorsque c'est l'autre métal ; ces cristaux sont toujours isomorphes entre eux, lorsqu'ils renferment la même quantité d'eau.

Fortement chauffé, le sulfate cuivrique se décompose en oxygène, anhydride sulfureux et protoxyde de cuivre.

Si on précipite la solution de ce sel par une quantité de base insuffisante, il se produit un sulfate basique insoluble, qui est vert.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution de sulfate de cuivre assez d'ammoniaque pour dissoudre le précipité qui se forme d'abord, et qu'on verse ensuite de l'alcool dans la liqueur bleue qui s'est produite, on obtient un précipité d'un beau bleu, qui a reçu le nom de sulfate de cuivre ammoniacal et qui a pour composition $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\ Cu^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2,6AzH^3+H^2O$.

Azotate de cuivre $Cu''\left\{\begin{matrix}OAzO^2\\ OAzO^2\end{matrix}\right.$. On prépare l'azotate de cuivre en dissolvant le métal dans l'acide azotique, évaporant la liqueur et laissant refroidir. Le sel se dépose par le refroidissement en gros cristaux bleus hydratés; ces cristaux, lorsqu'on les chauffe, fondent d'abord dans leur eau de cristallisation, puis cette eau se vaporise, et l'azotate anhydre se décompose; il se forme d'abord un azotate basique qui est vert, la décomposition devient ensuite de plus en plus complète, et finalement il reste un résidu d'oxyde cuivrique.

Carbonates de cuivre. Le carbonate que l'on obtient en versant du carbonate de soude dans une solution de sulfate cuivrique est un carbonate dicuivrique et bibasique. Sa formule est :

$$\left.\begin{matrix}Cu''\left\{\begin{matrix}OH\\ O\end{matrix}\right.\\ Cu''\left\{\begin{matrix}O\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}CO''\Bigg\} = \left.\begin{matrix}(Cu'')^2\\ CO''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

Ce corps a la même composition que le carbonate naturel, connu sous le nom de malachite. La malachite est d'un beau vert; on emploie des blocs compactes de ce corps pour faire des objets de luxe; là où elle abonde, en Sibérie, par exemple, la malachite est utilisée comme minerai de cuivre. C'est même un excellent minerai.

Il existe, en outre, dans la nature un carbonate hydraté tricuivrique d'un beau bleu, qui est connu sous le nom de bleu de montagne ou d'azurite.

Enfin, le vert de gris qui se forme à la surface des objets de cuivre est encore un carbonate de cuivre hydraté; il ne faut pas confondre ce vert de gris avec le vert de gris du commerce, qui est un sous-acétate de cuivre.

COMPOSÉS CUIVREUX.

Protochlorure de cuivre Cu^2Cl^2. Le moyen le plus simple de préparer ce corps consiste à dissoudre du cuivre métallique dans de l'eau régale contenant extrêmement peu d'acide azotique, et à

ajouter de l'eau à la solution; le protochlorure de cuivre se précipite sous forme d'une poudre cristalline blanche.

On peut également préparer ce composé en dissolvant le sous-oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique bouillant et laissant refroidir la liqueur, au sein de laquelle se déposent alors de petits tétraèdres incolores de protochlorure de cuivre.

Enfin, on l'obtient encore en chauffant du perchlorure de cuivre qui perd la moitié de son chlore.

$$\underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{2CuCl^2} = \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure cuivreux.}}{Cu^2Cl^2}$$

Le chlorure cuivreux est un corps blanc extrêmement peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque; il verdit à l'air en absorbant de l'oxygène et en se transformant en oxychlorure Cu^2Cl^2O. Il absorbe aussi l'oxyde de carbone, mais il abandonne ce gaz, lorsqu'on fait bouillir sa solution. Le chlorure cuivreux en solution ammoniacale donne, avec les carbures d'hydrogène gazeux de la série C^nH^{2n-2}, des précipités explosibles qui, chauffés avec de l'acide chlorhydrique, dégagent l'hydrocarbure dont ils renferment les éléments. Cette propriété a été utilisée en chimie organique.

Sous-sulfure de cuivre Cu^2S. Le sous-sulfure de cuivre se rencontre dans la nature sous forme de beaux cristaux, appartenant au système cubique. Leur couleur est noire, et leur éclat faiblement métallique; ils sont assez mous pour être coupés au couteau, et fondent à la flamme d'une bougie. Leur densité est 5,0.

On prépare artificiellement ce corps, en calcinant du cuivre avec un excès de soufre; l'excès de soufre s'évapore durant la calcination. Pour qu'il ne reste pas de cuivre inattaqué, on broie le produit de cette première opération, et on le calcine une seconde fois avec du soufre.

Lorsqu'on le chauffe à l'air, il donne du sulfate de cuivre, si la température n'est pas trop élevée; sinon, il se transforme en oxyde cuivrique et anhydride sulfureux, en absorbant de l'oxygène. Chauffé avec de l'oxyde de cuivre, ce sulfure donne lieu à un dégagement d'anhydride sulfureux, et laisse un résidu de cuivre métallique.

$$\underset{\text{Sous-sulfure de cuivre.}}{Cu^2S} + \underset{\text{Protoxyde de cuivre.}}{2CuO} = \underset{\text{Cuivre.}}{4Cu} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2}$$

Sous-oxyde de cuivre Cu^2O. Ce corps existe dans la nature. On l'y rencontre quelquefois en masses compactes, d'autres fois en cristaux octaédriques réguliers de couleur rouge ; on peut l'obtenir artificiellement sous la forme d'une poudre rouge, et cela de diverses manières.

Si l'on fait bouillir de l'acétate de cuivre avec de la glucose, on voit se précipiter une poudre rouge cristalline, qui n'est autre que du sous-oxyde de cuivre.

Dans les arts, on préfère préparer ce corps en calcinant un mélange de :

Sulfate de cuivre.	100 p.
Carbonate de soude sec. . .	28 p.
Cuivre en limaille.	25 p.

Il faut soumettre le produit de cette opération à de longs lavages.

Le sous-oxyde de cuivre fond sans altération lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air ; chauffé à l'air, il se transforme en protoxyde.

L'acide chlorhydrique fait la double décomposition avec lui, et le convertit en protochlorure, cet oxyde est donc un anhydride basique.

L'acide azotique lui abandonne de l'oxygène, et le fait passer à l'état d'azotate au maximum ; les acides forts le décomposent en cuivre métallique et bioxyde de cuivre qui, au contact de ces acides, donne un sel cuivrique :

$$\underset{\text{Oxyde cuivreux.}}{Cu^2O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Cuivre}}{Cu''} + \underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'ammoniaque dissout cet oxyde sans se colorer, mais la dissolution bleuit en absorbant de l'oxygène dès qu'elle est exposée à l'air.

Caractères distinctifs des sels de cuivre. Les sels de cuivre se reconnaissent dans les analyses aux propriétés suivantes :

1° Une lame de fer se recouvre d'une couche de cuivre parfaitement adhérente et d'un beau rouge, lorsqu'on la plonge dans les solutions salines de ce métal ;

2° L'acide sulfhydrique fait naître dans ces solutions un précipité insoluble dans les sulfures alcalins ; ce précipité ne se produit pas en présence du cyanure de potassium.

On peut ensuite distinguer les sels au maximum des sels au minimum :

1° La potasse donne avec les sels au minimum un précipité jaune insoluble dans un excès de réactif, les sels au maximum sont précipités par le même réactif en bleu sale, et le précipité devient noir par l'ébullition, pourvu que la potasse ait été ajoutée en quantité suffisante pour décomposer en totalité le sel cuivrique.

2° L'ammoniaque produit dans les sels au maximum et au minimum un précipité soluble dans un excès de réactif; seulement, avec les sels au maximum, la solution ammoniacale est d'un beau bleu, tandis qu'avec les sels au minimum cette solution est incolore et ne bleuit qu'au contact de l'air.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux; le meilleur moyen de combattre l'empoisonnement par les préparations cuivriques consiste à administrer quelques blancs d'œufs et à donner ensuite un vomitif. L'albumine de l'œuf forme avec le cuivre un composé peu soluble et l'on parvient ainsi à empêcher l'absorption de ce métal pendant le temps qu'exige l'émétique pour déterminer le vomissement.

On a proposé de substituer à l'albumine, du fer en limaille, qui précipite le cuivre à l'état métallique, ou du sulfure de fer qui donne naissance à du sulfure de cuivre.

Le cuivre entre dans plusieurs alliages usuels. Uni au zinc, il constitue le laiton; uni à l'étain, il constitue le bronze. Enfin, nous avons vu que l'argent des monnaies et l'argent employé dans la joaillerie est allié au cuivre.

MERCURE Hg

Poids atomique = 200 Poids moléculaire = 200

Le mercure se rencontre à l'état natif, mais en trop petite quantité pour être exploité. C'est surtout du sulfure de mercure ou cinabre que l'on extrait ce métal. Les principales mines en exploitation sont à Almaden, en Espagne, et à Iddria, en Illyrie. Bien que les procédés métallurgiques employés varient un peu avec les lieux relativement à la disposition des appareils, ils se réduisent chimiquement à un seul, qui consiste à griller le minerai. Le soufre passe à l'état d'anhydride sulfureux et le mercure devient libre :

$$\underset{\text{Sulfure de mercure.}}{HgS} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg}$$

On peut aussi déplacer le mercure de son sulfure en chauffant ce dernier avec du fer.

$$\underset{\text{Sulfure de mercure.}}{HgS} + \underset{\text{Fer.}}{Fe} = \underset{\text{Sulfure de fer.}}{FeS} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg}$$

Le mercure obtenu par l'une de ces méthodes est filtré à travers des peaux de chamois et enfermé dans des bouteilles de fer.

Si l'on veut avoir le métal pur, il faut le traiter par une quantité d'acide azotique insuffisante pour le dissoudre et abandonner le tout pendant 24 heures; il se forme d'abord de l'azotate de mercure, et les métaux étrangers se substituent ensuite au mercure de cet azotate. Après 24 heures tous ces métaux sont entrés en solution et la partie de mercure non attaquée reste à l'état de pureté absolue.

Le mercure est liquide à la température ordinaire, il se solidifie à 40° et bout à 350° du thermomètre à air.

A l'état solide, ce métal est d'un blanc d'argent, il est malléable et cristallise en octaèdres, sa densité est de 14,4; à l'état liquide sa densité est de 13,59 et sa densité de vapeur est de 6,976.

Le mercure pur n'adhère pas aux vases de verre ou de porcelaine. Lorsqu'il est allié à du plomb ou à d'autres métaux, il adhère au contraire aux vases et prend la forme de gouttelettes allongées; on dit alors qu'il fait la queue.

A l'air, le mercure s'oxyde lentement. Cette oxydation devient beaucoup plus vive à une température voisine de 350°. Elle se fait aussi très-bien à froid en présence de l'oxygène ozonisé.

Le mercure n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. L'acide azotique le dissout rapidement. A froid et en présence d'un excès de métal, il se forme de l'azotate de mercure au minimum; à chaud et lorsqu'on emploie un excès d'acide, il se produit de l'azotate au maximum. L'acide sulfurique bouillant dissout le mercure en dégageant de l'anhydride sulfureux. Selon que le métal ou l'acide domine, le sulfate qui prend naissance est au maximum ou au minimum.

En présence de l'air et des acides, les chlorures alcalins font passer le mercure à l'état de chlorure. C'est par cette réaction que l'on peut expliquer l'absorption de ce métal par la peau.

Le chlore, le brome et l'iode se combinent directement au mercure à froid. Le soufre peut aussi entrer directement en combinaison avec ce métal. Les composés mercuriels absorbables agissent comme des poisons sur l'économie animale. Les ouvriers qui respirent des

vapeurs mercurielles finissent généralement par être atteints d'un tremblement connu sous le nom de tremblement mercuriel.

La médecine a su tirer du mercure un parti avantageux ; les composés mercuriels sont employés avec succès contre la syphilis, contre les inflammations membraneuses, etc., etc.

Le mercure comme le cuivre est diatomique, et comme ceux du cuivre, ses atomes ont la propriété de se combiner à eux-mêmes en perdant une partie seulement de leur capacité de saturation. Il en résulte que non-seulement l'atome Hg, mais encore le groupe Hg^2 fait fonction de radical diatomique et peut entrer en combinaison avec les divers radicaux.

Les composés dans lesquels entre l'atome Hg portent le nom de composés au maximum, et ceux dans lesquels entre le groupe Hg^2 prennent celui de composés au minimum.

Les principaux composés au maximum sont :

Le bichlorure de mercure.	$HgCl^2$
Le bibromure	$HgBr^2$
Le biiodure.	HgI^2
Le bifluorure	$HgFl^2$
Le protoxyde..	HgO
Le protosulfure..	HgS

et les sels au maximum résultant du remplacement de l'hydrogène basique des acides par l'atome diatomique Hg.

Les principaux composés au minimum sont :

Le protochlorure de mercure.	Hg^2Cl^2
Le protobromure..	Hg^2Br^2
Le protoiodure.	Hg^2I^2
Le sous-oxyde ou oxydule..	Hg^2O
Le sous-sulfure..	Hg^2S

et les sels au minimum qui résultent de la substitution du radical diatomique Hg^2 à l'hydrogène typique des acides.

COMPOSÉS AU MAXIMUM (COMPOSÉS MERCURIQUES).

Chlorure mercurique $Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. Le bichlorure de mercure a reçu le nom de sublimé corrosif ; il peut être obtenu, soit par l'action du

chlore sur le mercure, soit par la distillation d'un mélange de sel marin et de sulfate de mercure au maximum.

$$1^\circ \quad Hg'' + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Mercure. Chlore. Chlorure mercurique.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Hg''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Sulfate mercurique. Chlorure de sodium. Sulfate de sodium. Sublimé corrosif.

Cette distillation s'opère dans un grand ballon chauffé au bain de sable (*fig.* 35), le bichlorure se sublime sur la partie supérieure froide de ce vase.



Fig. 35.

Comme presque toujours le sulfate mercurique renferme un peu de sulfate mercureux qui donnerait du protochlorure Hg^2Cl^2, en réagissant sur le chlorure sodique; lorsqu'on opère par cette seconde méthode, on ajoute un peu de bioxyde de manganèse au mélange. Au contact du chlorure de sodium et de l'excès d'acide que le sulfate mercurique renferme toujours, ce bioxyde donne lieu à un léger dégagement de chlore, lequel fait passer à l'état de bichlorure la faible quantité de protochlorure qui prend naissance.

$$Hg^2Cl^2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2Hg''Cl^2$$

Protochlorure de mercure. Chlore. Bichlorure de mercure.

Le bichlorure de mercure se dissout en plus forte proportion dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. L'alcool le dissout mieux que l'eau, et l'éther mieux que l'alcool, sa solution alcoolique l'abandonne, par l'évaporation, cristallisé en prismes droits à base rhomboïdale; par sublimation, il cristallise en octaèdres rectangulaires, sa densité est de 6,5, son point de fusion est situé à 265°, et son point d'ébullition à 295°; sa densité de vapeur est de 9,42.

En faisant agir sur une dissolution de sublimé un corps réducteur comme le protochlorure d'étain, on obtient un précipité blanc de protochlorure de mercure; si l'on fait bouillir le mélange, le protochlorure se réduit même à l'état de mercure métallique.

Lorsqu'on verse une solution de sublimé dans l'ammoniaque, il se

forme un précipité blanc qui a reçu le nom de chloro-amidure de mercure, et qui a pour formule : $\left.\begin{matrix}Hg''\\Hg''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2,Cl^2$.

Si, au contraire, on verse l'ammoniaque dans la solution de sublimé, il se précipite un corps également blanc, qui a pour formule $(HgCl^2)^3,Hg''H^4Az^2$, ce dernier corps peut être envisagé comme une combinaison de bichlorure et d'amidure de mercure.

L'albumine donne avec le sublimé un précipité insoluble, dont la composition est mal connue, et paraît varier avec l'âge.

Le sublimé a une grande tendance à former des chlorures doubles avec les chlorures alcalins. Ces sels ont pour formule $\left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}, 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$.

Le sublimé est un poison violent, le meilleur contre-poison consiste à administrer d'abord un ou deux verres d'eau albumineuse, et un vomitif ensuite. L'eau albumineuse en rendant le sublimé insoluble, arrête toute absorption, et permet d'attendre l'action du vomitif.

L'action du sublimé corrosif sur l'albumine a permis d'utiliser ce sel pour la conservation des matières animales.

Le sublimé corrosif est un des composés qui servent de base aux préparations pharmaceutiques mercurielles.

Bromure mercurique $Hg''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$. Le bromure mercurique se prépare par les mêmes méthodes que le chlorure, et jouit de propriétés analogues.

Biiodure de mercure $Hg''\left\{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right.$. Ce corps peut être préparé directement ou par double décomposition. Directement, on broie 200 parties de mercure avec 254 parties d'iode dans un mortier; pour rendre l'opération plus facile, on ajoute un peu d'alcool, et l'on continue le broiement jusqu'à ce que la masse ait une belle couleur rouge, et que, vue à la loupe, elle ne présente plus aucun globule de mercure métallique.

Par double décomposition, on verse une solution aqueuse de 318 parties d'iodure potassique dans une solution également aqueuse de 271 parties de sublimé corrosif; il se forme un beau précipité rouge orangé de biiodure de mercure.

$$\underset{\text{Bichlorure de mercure.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Iodure mercurique.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right.}$$

Si, au lieu d'employer les proportions atomiques que nous venons d'indiquer, on mettait un excès de l'un ou de l'autre réactif, le précipité se redissoudrait.

Quand on fait dissoudre du biiodure de mercure dans une dissolution bouillante d'iodure potassique, une partie de cet iodure se dépose cristallisé par le refroidissement de la liqueur; les cristaux ainsi obtenus sont rouges.

Le biiodure de mercure est assez volatil pour qu'on puisse le sublimer; il se dépose, dans ce cas, en cristaux jaunes qui repassent au rouge si on les pulvérise; il se dégage de la chaleur pendant cette dernière transformation. Les cristaux jaunes de biiodure de mercure appartiennent au quatrième système cristallin, tandis que les cristaux rouges appartiennent au second, ce sel est donc un corps dimorphe.

Le biiodure de mercure est employé en médecine surtout à l'extérieur, il entre cependant dans quelques préparations pour l'usage interne.

L'iodure mercurique se combine avec les iodures alcalins; les iodures doubles qu'il forme ont pour formule :

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\I^2\end{matrix}\right\}, 2\left(\left.\begin{matrix}M\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Protosulfure de mercure $Hg''S$. On peut préparer ce corps en chauffant ensemble du soufre et du mercure, ou en précipitant un sel de mercure au maximum par l'hydrogène sulfuré.

$$\underset{\text{Bichlorure de mercure.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sulfure mercurique.}}{Hg''S}$$

Dans ce dernier cas, le sulfure de mercure constitue une masse noire. Cette masse desséchée et chauffée ensuite dans des ballons à col ouvert se volatilise, et vient se sublimer sur les parties froides des ballons, en cristaux d'un rouge violet. Ces cristaux sont identiques avec ceux que l'on trouve dans la nature; ils portent comme ces derniers le nom de cinabre.

Le sulfure mercurique est donc dimorphe comme l'iodure, il se volatilise à une température élevée, sans se décomposer si on opère à l'abri de l'air, mais dans un courant d'air il se convertit en mercure et anhydride sulfureux.

$$\underset{\text{Sulfure mercurique.}}{Hg''S} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg''}$$

La densité du cinabre naturel est 8,1, et celle du cinabre artificiel peut descendre jusqu'à 7,65 ; les cristaux de cinabre dévient à gauche le plan de la lumière polarisée ; il est fort possible que l'on trouve un jour des cristaux de la même substance qui soient dextrogyres.

Il existe une variété de sulfure mercurique qui est d'un rouge beaucoup plus pur que le cinabre. Cette variété, connue sous le nom de vermillon, se prépare en triturant pendant plusieurs heures un mélange composé de :

Mercure	300 parties.
Soufre.	114
Eau.	400
Potasse.	75

La masse qui se forme est noire, mais elle devient d'un beau rouge après être restée exposée pendant quelque temps à une température de 50°.

C'est à l'action du sulfure alcalin qui se forme dans la réaction qu'est attribuée la belle nuance du vermillon.

Le vermillon et le cinabre servent dans la peinture.

Protoxyde de mercure. Il existe deux variétés de protoxyde, comme il existe deux variétés de sulfure et d'iodure mercurique ; l'une de ces variétés est jaune, l'autre est rouge.

On obtient du protoxyde de mercure dans sa variété jaune, en précipitant un sel mercurique par une base soluble.

$$\underset{\text{Chlorure mercurique.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Protoxyde de potassium.}}{Hg''\Theta} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

Le précipité ainsi obtenu est anhydre ; il suffit de le recueillir sur un filtre, de le laver et de le dessécher.

Quant à l'oxyde rouge on peut le préparer, soit en chauffant du mercure à l'air, soit en calcinant légèrement de l'azotate de mercure au maximum ou au minimum ; l'oxyde obtenu à l'aide de l'azotate au maximum, est plus rouge que celui qui provient de la calcination de l'azotate au minimum.

Le procédé qui consiste à chauffer du mercure au contact de l'air n'est plus employé aujourd'hui. On lui doit le nom de *précipité per se*, que porte encore le bioxyde de mercure dans les pharmacies.

L'oxyde mercurique se décompose à 400°, de sorte qu'entre la tem-

pérature à laquelle le métal s'oxyde, et celle où il se réduit, il n'y a guère plus de 50° de différence.

Une partie de cet oxyde paraît se dissoudre dans 20 à 30 mille parties d'eau, la liqueur n'agit pas sur le tournesol ; mais si on l'additionne de sel marin, il se forme du chlorure de mercure et de l'hydrate de sodium, et la réaction alcaline se manifeste avec intensité.

La lumière bleue parait réduire le bioxyde de mercure, mais la lumière blanche ne l'altère pas.

L'oxyde jaune abandonné dans un flacon avec de l'ammoniaque se combine aux éléments de ce corps sans changer de couleur ; le produit ainsi formé est une base puissante qui se combine aux acides sans se décomposer, en formant des sels bien définis. Ces sels ont reçu le nom de sels ammonio-mercuriques. La base répond à la formule

$$(Hg''\Theta)^3Az^2Hg''H^4 + 3H^2\Theta.$$

en admettant que l'eau qu'elle renferme soit de l'eau de cristallisation, on pourrait représenter l'oxyde ammonio-mercurique par la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} Hg'' \\ (Hg''\Theta H)' \\ (Hg''\Theta H)' \\ (Hg''\Theta H)' \\ H' \end{matrix}\right\} Az^2 + 3aq.$$

Ce serait une ammoniaque deux fois condensée, dans laquelle Hg'' diatomique tiendrait la place de H^2, et dans laquelle 3H seraient remplacés par trois fois le résidu monoatomique $(Hg''\Theta H)$,

$$\underset{Hg\quad H}{\overset{\Theta}{\text{(schéma)}}} = (Hg''\Theta H)'$$

Azotate mercurique $Hg''\left\{\begin{matrix}\Theta Az\Theta^2 \\ \Theta Az\Theta^2\end{matrix}\right.$. Lorsqu'on dissout du mercure dans un excès d'acide azotique bouillant et qu'on abandonne la liqueur concentrée à l'évaporation spontanée dans le vide de la machine pneumatique, il se forme des cristaux d'azotate basique de mercure au maximum, et la liqueur retient en dissolution de l'azotate neutre de mercure incristallisable, l'eau précipite un autre azotate basique de cette liqueur.

Sulfate mercurique $\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''} \\ Hg''\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Ce sel se prépare en faisant agir

un excès d'acide sulfurique bouillant sur le mercure métallique. Le sel se dépose sous la forme d'une poudre cristalline ou en petites aiguilles. L'eau le décompose avec formation d'un sel basique connu sous le nom de turbith minéral. Cette dernière substance bouillie longtemps avec de l'eau, perd les éléments de l'anhydride sulfurique, et laisse un résidu de bioxyde de mercure. Le turbith minéral a pour formule :

$$\left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ \left(\begin{matrix} Hg \\ Hg \\ Hg \end{matrix}\begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix}\right)^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

COMPOSÉS MERCUREUX.

Protochlorure de mercure (calomel, calomelas, etc.) Hg^2Cl. Le protochlorure de mercure peut être obtenu, soit en broyant le bichlorure avec du mercure, soit en distillant le sulfate de mercure au minimum avec du chlorure de sodium.

1° $\underset{\text{Bichlorure de mercure.}}{Hg''Cl^2} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg''} = \underset{\text{Protochlorure de mercure.}}{Hg^2Cl^2}$

2° $\underset{\text{Sulfate de mercure au minimum.}}{\left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ Hg^{2\prime\prime} \end{matrix}\right\} \Theta^2} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Sulfate de soude.}}{\left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2} + \underset{\text{Chlorure mercureux.}}{Hg^2Cl^2}$

On peut encore préparer ce sel en précipitant un sel de mercure au minimum soluble par l'acide chlorhydrique, ou par un chlorure en solution dans l'eau.

$$\underset{\text{Azotate mercureux.}}{Hg^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} \Theta Az\Theta^2 \\ \Theta Az\Theta^2 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure mercureux.}}{Hg^2Cl^2} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzH\Theta^3}$$

Le chlorure précipité a reçu en pharmacie le nom de précipité blanc ; c'est le plus actif. Celui qui a été préparé par l'un des deux autres procédés se nomme calomel. Lorsqu'on le distille et qu'on reçoit sa vapeur dans un appareil plein d'air, ce fluide s'interpose entre les molécules, au moment de la solidification, et il se précipite une poudre que l'on appelle calomel à la vapeur, parce qu'autrefois on substituait la vapeur d'eau à l'air, dans cette opération. Le calomel à la vapeur est moins actif que le précipité blanc ; mais il est plus actif

que celui qu'on obtient en sublimant le protochlorure sous forme de masses solides que l'on porphyrise ensuite. Le chlorure mercureux exerce sur l'économie une action purgative ; donné à doses très-faibles et très-souvent répétées, il amène la salivation mercurielle.

Le chlorure mercureux cristallise par sublimation en prismes à base carrée, terminés par un pointement octaédrique. Ces prismes appartiennent au deuxième système. Le protochlorure de mercure est blanc ; à la lumière, il se décompose en mercure et en sublimé.

$$\underset{\text{Protochlorure de mercure.}}{Hg^2Cl^2} = \underset{\text{Sublimé corrosif.}}{HgCl^2} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg}$$

Une décomposition semblable paraît s'opérer lorsqu'on le vaporise, le calomel est en effet un de ces corps dont la densité de vapeur semble faire exception à la loi d'Ampère, cette densité étant moitié moindre que ce qu'elle devrait être. Cette anomalie s'explique comme pour le chlorure ammonique, en admettant qu'il y a dissociation.

Le calomel est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide azotique et l'acide chlorhydrique l'attaquent. Avec le premier de ces acides, il se convertit en un mélange de bichlorure et de nitrate au maximum ; avec le second, il se convertit totalement en bichlorure.

Chauffé avec des chlorures alcalins, le calomel se transforme en sublimé corrosif. Cette action peut même se produire à 38°-40°, si l'on fait intervenir des matières organiques, surtout en présence des acides et de l'oxygène de l'air. Ce fait est d'une grande importance : l'estomac renfermant toujours des acides, de l'air et des matières organiques, il faut éviter de donner des chlorures alcalins en même temps que du calomel, sans cela, il risquerait de se produire du sublimé dans l'estomac, et l'on pourrait empoisonner le malade.

En contact avec l'ammoniaque, le calomel se transforme en une substance noire qui répond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} Hg^{2''} \\ Hg^{2''} \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^2Cl^2 = Hg^4Az^2H^4,Cl^2$$

Protobromure de mercure $Hg^{2''}Br^2$. Ce sel se prépare comme le protochlorure, et jouit de propriétés analogues, il est sans emploi.

Proto-iodure de mercure $Hg^{2''}I^2$. On peut obtenir ce corps en précipitant du nitrate mercureux par de l'iodure de potassium.

$$Hg^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}\Theta AzO^2\\ \Theta AzO^2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\right\}\Big) = 2\left(\begin{matrix}AzO^2\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + Hg^{2\prime\prime}I^2$$

Nitrate mercureux. — Iodure de potassium. — Azotate de potasse. — Proto-iodure de mercure.

Toutefois, comme l'azotate mercureux est toujours acide, de l'iode est mis en liberté pendant la réaction, et cet iode fait passer une portion du proto-iodure à l'état de biiodure.

Aussi, pour avoir le proto-iodure pur est-il préférable de broyer ensemble sous l'alcool 200 parties de mercure avec 127 parties d'iode.

Le proto-iodure de mercure est d'un jaune verdâtre. Lorsqu'on le chauffe brusquement, il se volatilise sans se décomposer; chauffé lentement, au contraire, il abandonne la moitié de son métal et passe à l'état de biiodure.

Le proto-iodure de mercure est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; chauffé avec les iodures alcalins, il donne du mercure en même temps qu'il se forme du biiodure et consécutivement un iodure double.

Le proto-iodure de mercure est aujourd'hui le composé mercuriel qui sert de base au plus grand nombre des préparations pharmaceutiques de mercure destinées à l'usage interne.

Sous-sulfure de mercure Hg^2S. Ce corps est très-instable, il se forme lorsqu'on précipite un sel mercureux soluble par l'acide sulfhydrique.

$$Hg^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}\Theta AzO^2\\ \Theta AzO^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + Hg^{2\prime\prime}S$$

Nitrate mercureux. — Acide sulfhydrique. — Acide azotique. — Sulfure mercureux.

Mais il se décompose presque aussitôt en mercure métallique et en protosulfure.

$$Hg^{2\prime\prime}S = Hg + Hg^{\prime\prime}S$$

Sous-sulfure de mercure. — Mercure. — Protosulfure de mercure.

Le sous-sulfure de mercure possède la couleur noire.

Sous-oxyde de mercure $Hg^{2\prime\prime}\Theta$. Ce sous-oxyde est une poudre noire que l'on obtient en précipitant le nitrate de mercure au minimum par la potasse :

$$Hg^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}\Theta AzO^2\\ \Theta AzO^2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = 2\left(\begin{matrix}AzO^2\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + Hg^2\Theta$$

Azotate de mercure au minimum. — Potasse. — Azotate de potasse. — Eau. — Sous-oxyde de mercure.

Il est tout aussi instable que le sous-sulfure, et se décompose à la manière de ce dernier, c'est-à-dire en mercure et protoxyde.

$$\underset{\text{Sous-oxyde de mercure.}}{Hg^{2''}O} = \underset{\text{Protoxyde de mercure.}}{Hg''O} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg}$$

Azotate mercureux $\left.\begin{matrix}(AzO^2)^2\\ Hg^{2''}\end{matrix}\right\}O^2$. On prépare ce corps en abandonnant à froid du mercure dans un excès d'acide azotique étendu. Au bout de peu de temps, il se dépose de beaux cristaux qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. Ce sel se dissout dans une faible quantité d'eau ; si l'eau est en excès, il se précipite un sel basique et une partie du sel neutre reste dissous à la faveur de l'acide azotique devenu libre.

Si l'on abandonne à froid de l'acide azotique étendu avec un grand excès de mercure, il se forme un sel condensé qui se présente en gros cristaux incolores ; la formule de ce sel est :

$$\begin{matrix}Hg^{2''} & OAzO^2\\ Hg^{2''} & \}O\\ Hg^{2''} & \}O\\ & OAzO^2\end{matrix}$$

Sulfate de mercure au minimum $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Hg^{2''}\end{matrix}\right\}O^2$. Ce sel ne sert que pour la préparation du calomel; pour l'obtenir, on convertit 8 parties de mercure en sulfate au maximum que l'on broye ensuite avec une quantité de métal égale à celle employée déjà.

Réactions analytiques des sels mercuriels. Ces sels se reconnaissent dans les analyses aux caractères suivants :

1° Ils donnent avec l'acide sulfhydrique un précipité noir, insoluble dans le sulfure d'ammonium et dans l'acide azotique bouillant.

2° Une lame de cuivre y détermine un dépôt de mercure avec lequel elle s'amalgame en prenant la couleur blanche. On lui rend sa couleur première en la chauffant pour vaporiser le mercure. Si l'on opère de manière à condenser les vapeurs, on peut même recueillir du mercure coulant.

Les caractères que nous allons énumérer distinguent en outre les sels de mercure au maximum des sels au minimum du même métal :

1° Les alcalis caustiques et l'ammoniaque font naître dans la solution des sels au minimum, un précipité noir d'oxydule de mercure

qui se décompose presque instantanément en mercure et protoxyde de ce métal :

$$\underset{\text{Sous-oxyde de mercure.}}{Hg^2O} = \underset{\text{Protoxyde de mercure.}}{HgO} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg}$$

Les sels au maximum donnent, au contraire, avec les alcalis, un précipité jaune de protoxyde stable à la température ordinaire.

2° Les chlorures solubles et l'acide chlorhydrique déterminent la formation d'un précipité blanc de protochlorure de mercure dans la solution des sels au minimum, et ne troublent pas celle des sels au maximum.

3° Les iodures solubles donnent avec les sels au minimum un précipité jaune verdâtre de proto-iodure, tandis qu'ils produisent avec les sels au maximum un précipité rouge orangé soluble dans un excès de sel mercuriel ou d'iodure alcalin.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DES MÉTAUX DIATOMIQUES.

La diatomicité des métaux dont nous venons de parler ne devient manifeste que si l'on admet les poids atomiques que nous leur avons assignés. Si l'on conserve, au contraire, les poids atomiques anciens, la diatomicité de ces métaux disparaît ; dès lors il devient d'une grande importance que nos poids atomiques actuels soient établis sur des bases solides.

Ces poids atomiques reposent sur toutes les grandes lois que nous avons exposées ailleurs. Toutes les méthodes donnent des résultats concordants, qui se corroborent les uns les autres.

1° Ces poids atomiques se déduisent tous de la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques, et cela sans exception aucune.

2° Le mercure forme avec un radical organique, l'éthyle, un composé qui contient évidemment deux molécules d'éthyle, puisqu'on peut y remplacer la moitié et jamais moins de la moitié de ce radical par du chlore, du brome ou de l'iode.

De plus, si, après avoir substitué le chlore, le brome ou l'iode à une première molécule d'éthyle, on substitue un second atome de ces corps simples à une seconde molécule de ce radical composé, on obtient du chlorure, bromure ou iodure de mercure, dans lesquels on se trouve ainsi conduit à admettre deux atomes de chlore, de

brome ou d'iode. Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par la densité de vapeur du bichlorure de mercure et par le poids moléculaire que l'on en déduit pour ce composé.

Or le bichlorure de mercure donne lieu à de doubles décompositions très-nettes dans lesquelles il se produit d'autres composés mercuriels du même degré, tels que le protoxyde et les sels au maximum. Dans tous ces composés, c'est toujours la même quantité de mercure qui entre en réaction.

On peut aussi, il est vrai, transformer le bichlorure de mercure en protochlorure. Mais, dans cette transformation, on obtient un corps dans lequel fonctionne au moins la même quantité de mercure et probablement le double.

Il résulte de toutes ces considérations que la plus petite quantité de mercure qui puisse se transporter d'une combinaison dans une autre par voie de double décomposition est égale à 200, ou en d'autres termes, que 200 est le poids atomique du mercure.

3° Le cuivre forme deux degrés de combinaison qui présentent les plus étroites relations avec les composés mercuriels du même ordre. On en conclut que ces composés ont la même formule que ceux du mercure. Dès lors le bichlorure de cuivre doit s'écrire $CuCl^2$, et l'on déduit de cette formule le poids atomique 63 pour le cuivre.

4° Le sulfate de cuivre est susceptible de former des sulfates doubles avec les sulfates alcalins. Ces sulfates doubles sont isomorphes avec les sels de même nature à base de cadmium, de zinc, de magnésium, de strontium, de barium et probablement de calcium, bien que jusqu'ici la détermination expérimentale manque pour ce dernier métal; tous ces sels cristallisent avec 6 molécules d'eau.

Les métaux précédents sont encore isomorphes par d'autres sels, tels que les sulfates simples qui cristallisent tantôt avec 7, tantôt avec 5 molécules d'eau et qui présentent les mêmes formes lorsqu'ils renferment la même quantité d'eau.

Enfin, pour plusieurs d'entre eux on observe l'isomorphisme entre les carbonates, les chlorates, les bromates, les tungstates, etc.

De l'isomorphisme qui existe entre les composés des divers métaux que nous avons cités, il faut conclure, d'après la loi de Mitscherlich, que ces composés doivent être représentés par des formules semblables, d'où l'on déduit pour ces métaux les poids atomiques que nous avons adoptés et qui sont d'accord avec leur capacité calori-

fique. Ainsi, considérations tirées des densités de vapeur, considérations tirées de la loi de Dulong et Petit, considérations tirées de la loi de Mitscherlich, considérations basées sur les ressemblances chimiques, tout s'accorde à nous faire considérer comme étant l'expression de la vérité les nouveaux poids atomiques et par cela même la diatomicité des métaux que nous venons de passer en revue.

A cause de l'isomorphisme des composés du magnésium avec ceux du cuivre, du cadmium, du zinc, du calcium, du barium et du strontium, on a donné à l'ensemble de ces métaux le nom de série magnésienne. A cette série on ajoute généralement certains métaux tétratomiques, tels que le manganèse, le fer, le nickel et le cobalt. Ces corps forment, en effet, des composés au minimum non saturés, qui sont représentés par les mêmes formules que ceux des métaux précédemment cités et sont isomorphes avec eux. Toutefois, ces quatre métaux s'éloignant complétement des autres par leurs combinaisons au maximum ont dû être placés dans une famille différente; leur isomorphisme avec les vrais métaux magnésiens n'en reste pas moins favorable aux formules par lesquelles on représente aujourd'hui leurs composés au minimum et par suite aux poids atomiques que l'on en déduit.

TROISIÈME FAMILLE (MÉTAUX TRIATOMIQUES).

Cette famille renferme l'or, le vanadium et le thallium. L'or seul mérite de fixer notre attention.

OR $\left.\begin{matrix} Au''' \\ Au''' \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 196,5 Poids moléculaire probable = 393,0

L'or se rencontre à l'état natif. On le trouve tantôt régulièrement cristallisé en cubes ou en octaèdres, tantôt en masses isolées qui ont reçu le nom de pépites, quelquefois il est pur, mais le plus souvent i est allié à l'argent, au platine, au rhodium, etc.

On fait agir le mercure métallique sur le minerai et l'on dissout ainsi l'or et l'argent; en distillant ensuite l'amalgame, on obtient un alliage de ces deux derniers métaux.

Enfin cet alliage, chauffé pendant 24 où 30 heures avec un cément composé de sel marin et de brique pilée perd la presque totalité de son argent. Ce corps passe à l'état de chlorure d'où on l'extrait par les procédés dont nous avons parlé. Il est probable que dans cette opération la silice agit sur le sel marin en même temps que l'humidité atmosphérique et qu'il se produit de l'acide chlorhydrique. Ce serait ensuite cet acide qui ferait passer l'argent à l'état de chlorure.

Si l'on veut avoir de l'or absolument pur, le mieux est d'en préparer le chlorure en dissolvant ce métal dans l'eau régale, et de verser dans la solution de ce sel une solution de sulfate de fer au minimum et un peu d'acide chlorhydrique; de l'or très-pur se précipite sous la forme d'une poussière brune que l'on peut agréger par la fusion.

L'or est jaune ou plutôt rouge lorsqu'on fait réfléchir plusieurs fois la lumière à sa surface avant de la faire arriver à l'œil; vu par transmission, il présente une teinte verte.

L'eau régale le dissout aisément à chaud. L'acide sélénique l'attaque aussi; aucun autre acide n'a d'action sur lui.

L'or fond à 1100° environ, il est le plus malléable et le plus ductile des métaux; sa ténacité est moindre que celle du fer, du cuivre, du platine et de l'argent. Il s'écrouit avec facilité.

L'or est rapidement attaqué, même à froid, par le chlore et le brome.

La densité de l'or est de 19,5. Ce métal est mou; pour pouvoir le travailler commodément, on est dans l'usage de l'allier, soit à l'argent, soit au cuivre.

L'or étant triatomique peut s'unir soit à trois atomes monoatomiques, en formant un composé saturé, soit à un seul de ces atomes en faisant un composé non saturé. On connaît :

Le protochlorure d'or.	$AuCl$
Le proto-iodure d'or.	AuI
Le perchlorure d'or.	$Au'''Cl^3$
Le perbromure d'or.	$Au'''Br^3$, etc.

Comme un nombre impair d'atomes de chlore ne sauraient être remplacés par l'oxygène et les corps diatomiques en général, il intervient deux atomes d'or dans les oxydes et les sulfures de ce métal.

On connaît :

Un protoxyde d'or.	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}\Theta$
Et un sesquioxyde.	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}\Theta^3$
Un protosulfure d'or.	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}S$
Et un sesquisulfure.. . . . . :	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}S^3$

Perchlorure d'or $Au'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. On prépare le perchlorure d'or en dissolvant le métal pur dans l'eau régale, et évaporant ensuite au bain-marie ; si l'on arrête l'opération dès que la matière commence à donner des cristaux par le refroidissement, il se dépose des aiguilles qui sont un composé d'acide chlorhydrique et de chlorure d'or. En chauffant, au contraire, jusqu'à ce que l'évaporation soit complète, on obtient une matière jaune fondue qui, en se refroidissant, se fige en aiguilles cristallines.

A 160°, le perchlorure d'or perd les $\frac{2}{3}$ de son chlore et se transforme en protochlorure insoluble dans l'eau ; au-dessus de 200°, ce protochlorure lui-même se réduit, et il reste de l'or métallique.

Le perchlorure d'or est très-soluble dans l'eau, à laquelle il communique une belle couleur jaune ; en agitant cette solution avec de l'éther, celui-ci se colore en s'emparant du chlorure d'or, tandis que l'eau se décolore. Le perchlorure d'or est donc plus soluble encore dans l'éther que dans l'eau.

La lumière décompose lentement le perchlorure d'or : du métal se dépose sur les parois des vases qui renferment ce sel.

Les corps réducteurs comme les sels de fer au minimum, l'acide oxalique, etc., décomposent aussi le perchlorure d'or en mettant le métal en liberté :

$$\underset{\text{Perchlorure d'or.}}{2Au'''Cl^3} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{6\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\Fe''\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{Eau.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

$$= \underset{\text{Sulfate de fer au maximum, basique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}(S\Theta^{2''})^2\\Fe^{2vi}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^6\right)} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Or.}}{\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\}}$$

$$2AuCl^3 + 3\left(\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\} O^2\right) = 6CO^2 + 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\Big\}$$

Perchlorure d'or. — Acide oxalique. — Anhydride carbonique. — Acide chlorhydrique. — Or.

Lorsqu'on réduit le perchlorure d'or au moyen du protochlorure d'étain, le précipité qui se forme n'est pas de l'or pur, il renferme à la fois de l'or, de l'étain et de l'oxygène ; il a reçu le nom de pourpre de Cassius.

La réduction du chlorure d'or par la peau, explique les taches violettes qu'il y fait naître.

Le chlorure d'or forme des chlorures doubles avec les autres chlorures métalliques, ceux de ces chlorures doubles qui contiennent des métaux alcalins sont les mieux définis, leurs formules sont :

$Au'''Cl^3,KCl + 5$ aq. = chlorure d'or et de potassium
$Au'''Cl^3,NaCl + 4$ aq. = chlorure d'or et de sodium
$Au'''Cl^3,AzH^4Cl + 2$ aq. = chlorure d'or et d'ammonium

Ou ces chlorures sont des combinaisons moléculaires, ou le chlore y fonctionne comme trivalent.

L'ammoniaque donne avec la dissolution aqueuse du perchlorure d'or un précipité explosible (or détonant) qui renferme du chlore, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et de l'or. Abandonné pendant longtemps au contact de l'ammoniaque, ce composé perd tout son chlore et devient plus explosible encore. Sa formule paraît être alors

$$Au^2O^3,Az^2H^6,H^2O.$$

Perbromure d'or $Au'''Br^3$. On l'obtient comme le perchlorure, c'est-à-dire en dissolvant l'or dans une eau régale faite avec de l'acide azotique et de l'acide bromhydrique, ses propriétés sont semblables à celles du chlorure.

Proto-iodure d'or $Au'''I$. Le periodure d'or n'est pas connu, on obtient un proto-iodure de ce métal par double décomposition.

Sesquioxyde d'or Au^2O^3. Lorsqu'on verse un hydrate alcalin dans la solution du chlorure d'or, il ne se forme aucun précipité, mais si l'on fait bouillir le mélange, et qu'on le sature ensuite par l'acide acétique, un précipité se produit. Ce précipité convenablement desséché répond à la formule Au^2O^3.

Le sesquioxyde d'or se dissout dans les acides chlorhydrique et bromhydrique, en donnant naissance à du chlorure et à du bromure

d'or, l'acide fluorhydrique et les oxacides ne l'attaquent pas ; il se dissout au contraire facilement dans les hydrates alcalins. Le sesquioxyde d'or doit être considéré d'après cela comme un anhydride acide.

Les équations suivantes rendent compte de la formation de ce corps :

1°

$$\underset{\text{Perchlorure d'or.}}{Au'''Cl^3} + \underset{\text{Potasse.}}{6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{Aurate de potasse.}}{\begin{matrix}Au'''\\K^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3}$$

2°

$$\underset{\text{Aurate de potasse.}}{\begin{matrix}Au'''\\K^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3} + \underset{\text{Acide acétique.}}{3\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{3\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{Hydrate d'or.}}{\begin{matrix}Au'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3}$$

3°

$$\underset{\text{Hydrate d'or.}}{2\left(\begin{matrix}Au'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3\right)} = \underset{\text{Eau.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{Sesquioxyde d'or ou anhydride aurique.}}{Au^2\Theta^3}$$

L'aurate de potasse $Au'''K^3\Theta^3$ cristallise avec trois molécules d'eau.

Protoxyde d'or $Au^2\Theta$. Ce corps reste sous la forme d'une poudre violette, insoluble, décomposable à 250°, lorsqu'on fait digérer le protochlorure d'or avec les alcalis.

$$\underset{\text{Protochlorure d'or.}}{2AuCl} + \underset{\text{Soude.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Chlorure sodique.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta} + \underset{\text{Protoxyde d'or.}}{Au^2\Theta}$$

Le protoxyde d'or ne fait la double décomposition, ni avec les acides, ni avec les bases. On connaît pourtant un hyposulfite double d'or et de sodium dont la formule est :

$$\begin{matrix}S^2\Theta''\\Na\\Au'\end{matrix}\Bigg\}\Theta^2$$

L'or y fonctionne, ainsi que dans tous les composés au minimum, comme monovalent.

Dans ce composé, l'or est dissimulé, au point que, ni le sulfate de fer, ni le chlorure stanneux ne le décèlent. Lorsqu'on traite la solution de cet hyposulfite par le chlorure de barium, il se dépose un hypo-

sulfite double d'or, et de ce dernier métal, lequel traité par l'acide sulfurique, perd son barium et laisse de l'hyposulfite d'or.

L'hyposulfite double d'or et de sodium sert à fixer les images daguerriennes.

Sesqui-sulfure d'or Au^2S^3 et protosulfure d'or Au^2S. Une dissolution froide de perchlorure d'or donne, lorsqu'on la fait traverser par un courant d'acide sulfhydrique, un dépôt jaune brun de sesquisulfure d'or; dans les mêmes conditions une dissolution bouillante de perchlorure d'or donne un précipité de protosulfure d'or.

Ces sulfures sont de vrais anhydrosulfides acides, ils font, en effet, très-nettement la double décomposition avec les sulfhydrates alcalins, et se transforment en sulfosels solubles en dégageant de l'acide sulfhydrique.

$$\underset{\text{Sesquisulfure d'or.}}{Au^2S^3} + \underset{\text{Sulfhydrate de potassium.}}{6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}S\right)} = \underset{\text{Sulfaurate de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}Au'''\\K^3\end{matrix}\Big\}S^3\right)} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right)}$$

Réactions des sels d'or. On reconnaît l'or dans les analyses aux propriétés suivantes :

1° Le perchlorure d'or est déliquescent, mais l'éther en est encore plus avide que l'eau; aussi l'enlève-t-il à ce dernier liquide, lorsqu'on l'agite avec une solution de ce corps.

2° Les sels d'or ne sont pas précipités par les carbonates alcalins. Le carbonate d'ammoniaque y produit un précipité qui détone avec la plus grande facilité et qui est connu sous le nom d'or fulminant.

3° Les sels de potassium et d'ammonium ne les précipitent pas.

4° Le sulfate de fer au minimum réduit le chlorure d'or, surtout si l'on a soin d'additionner préalablement la dissolution d'un peu d'acide chlorhydrique; l'or se précipite alors sous la forme d'une poussière brune.

5° Les sels d'or sont abondamment précipités par les iodures solubles.

6° Le protochlorure d'étain y produit un précipité. Lorsque les dissolutions sont étendues et que le protochlorure d'étain est mêlé avec un peu de perchlorure, ce précipité acquiert une belle couleur pourpre.

QUATRIÈME FAMILLE (MÉTAUX TÉTRATOMIQUES).

ALUMINIUM Al

Poids atomique = 27,5 Poids moléculaire inconnu.

L'aluminium peut être obtenu, soit en décomposant à chaud le chlorure d'aluminium anhydre par le sodium, soit en soumettant à l'action d'un courant électrique le chlorure double d'aluminium et de sodium fondu. Dans les deux procédés, on doit ensuite agglomérer le métal par une ou plusieurs fusions ; le fondant dont on fait usage est le chlorure double de sodium et d'aluminium.

L'aluminium est d'une couleur blanche intermédiaire entre celle du zinc et celle de l'argent; il est très-malléable, très-ductile et jouit d'une grande ténacité. Il est très-sonore, conduit très-bien l'électricité et fond à une température supérieure à la température de fusion du zinc et inférieure à la température de fusion de l'argent.

La densité de l'aluminium est de 2,56, elle peut s'élever à 2,67 par le laminage.

L'aluminium ne s'oxyde directement à aucune température, il décompose l'eau au rouge blanc avec production d'alumine ; les acides azotique et sulfurique ne l'attaquent qu'à la température de l'ébullition, l'acide chlorhydrique le dissout, au contraire, avec une grande facilité.

L'aluminium se dissout également dans la dissolution des bases puissantes comme la potasse ou la soude. On observe, dans ce cas, un dégagement d'hydrogène et la production d'un aluminate alcalin.

On peut obtenir un composé d'aluminium et de carbone ou d'aluminium et de silicium ; ces composés sont analogues à la fonte.

L'aluminium ne s'allie pas au mercure, il forme avec le cuivre un alliage qui jouit de la propriété de se souder à lui-même au rouge sombre, à la manière du fer.

On ne connaît aucun composé où l'aluminium entre pour un seul atome. Ce sont toujours deux atomes de ce corps qui interviennent dans les réactions. On serait, par suite, tenté d'admettre pour l'aluminium un poids atomique double de celui que nous avons admis, mais l'isomorphisme des composés aluminiques et des composés de

fer au maximum ne laisse aucun doute sur la vraie formule des sels aluminiques, et y démontre l'existence du groupe Al^2.

Chaque atome d'aluminium étant tétratomique et deux atomes d'un corps quelconque ne pouvant s'unir sans échanger au moins deux atomicités, le groupe Al^2 doit être, et est en effet hexatomique.

On connaît des composés qui résultent de la combinaison de l'aluminium avec les radicaux monoatomiques tels que le chlore, le brome, etc.; ces composés répondent tous à la formule $Al^{2\prime\prime}R^6$; on connaît également des combinaisons de l'aluminium avec les métalloïdes diatomiques, comme l'oxygène et le soufre. Elles sont représentées par la formule générale $Al^2R''^3$.

COMBINAISONS DE L'ALUMINIUM AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES.

Chlorure d'aluminium. On prépare ce corps en faisant arriver un courant de chlore sec sur de petites boulettes poreuses formées d'oxyde d'aluminium et de charbon, et chauffées au rouge.

$$\underset{\text{Oxyde d'aluminium.}}{Al^2O^3} + \underset{\text{Charbon.}}{3C} + \underset{\text{Chlore.}}{3\begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix}} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{3CO} + \underset{\text{Chlorure aluminique.}}{\left.\begin{matrix}Al^2\\Cl^6\end{matrix}\right\}}$$

L'opération s'exécute dans un appareil semblable à celui qui sert à préparer le chlorure de silicium, la seule différence consiste en ce qu'ici, à cause du peu de volatilité du chlorure d'aluminium, on remplace l'appareil réfrigérant par une cloche à douille; celle-ci est mastiquée par sa grande ouverture dans un entonnoir enté par sa partie étroite dans le col de la cornue où s'opère la réaction. C'est dans cette cloche que le chlorure se condense.

Quant au mélange poreux de charbon et d'oxyde aluminique, on l'obtient en calcinant une pâte faite d'huile, de charbon et d'oxyde d'aluminium; en mélangeant à cette pâte une quantité suffisante de chlorure de sodium, on obtient, au lieu du chlorure d'aluminium, le chlorure double $Al^2Cl^6,(NaCl)^2$ qui sert exclusivement à la préparation de l'aluminium.

Le chlorure d'aluminium peut cristalliser en lames incolores, et quelquefois transparentes; il fond très-facilement et bout, suivant Liebig, à une température de 180°; à l'air, il répand des fumées désagréables, il est déliquescent et s'échauffe beaucoup lorsqu'on le dissout dans l'eau. La solution aqueuse de ce sel se décompose,

lorsqu'on cherche à l'évaporer, en acide chlorhydrique et hydrate d'aluminium.

$$\underset{\text{Chlorure aluminique.}}{Al^2Cl^6} + \underset{\text{Eau.}}{6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Hydrate d'aluminium.}}{\begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\Big\}\Theta^6}$$

C'est ce qui empêche de préparer ce corps en dissolvant de l'hydrate aluminique dans l'acide chlorhydrique; en effet, on obtient de cette manière le chlorure hydraté, dont la dessication est impossible.

Fluorure d'aluminium Al^2Fl^6. M. Deville a obtenu ce corps cristallisé en cubes ou en trémies. A cet effet, il a chauffé fortement dans un tube de charbon métallique protégé extérieurement par un tube de grès, de l'oxyde aluminique préalablement arrosé avec de l'acide fluorhydrique et desséché ensuite; pendant tout le temps que dure l'opération, le tube doit être traversé par un courant d'hydrogène, afin d'entraîner les vapeurs du fluorure aluminique qui n'est volatil qu'au rouge blanc; à la fin de l'opération, on trouve de beaux cristaux sur la partie froide du tube.

Les bouchons qui font partie de cet appareil doivent être en charbon, on les lute avec un peu de terre délayée et pétrie avec de la bouse de vache.

Le fluorure d'aluminium est insoluble dans l'eau. Les acides les plus énergiques sont sans action sur lui.

COMBINAISONS DE L'ALUMINIUM AVEC LES MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES.

Oxyde d'aluminium ou alumine $Al^2\Theta^3$. L'alumine existe cristallisée dans la nature. Le corindon est de l'alumine pure, et le saphir et le rubis oriental ne sont que de l'alumine cristallisée et colorée par des traces d'oxydes métalliques.

M. Deville a obtenu ces corps par un procédé fort élégant.

Il place, dans un creuset de charbon de cornue, du fluorure d'aluminium; au-dessus de ce corps, il met une coupelle pleine d'anhydride borique, recouvre le creuset, le place dans un second creuset de terre, et le chauffe au rouge blanc pendant une heure environ, après ce temps, on sort le creuset du feu et dès qu'il est refroidi, on en retire de jolis cristaux de corindon.

Dans cette opération, l'anhydride borique et le fluorure alumi-

nique se décomposent réciproquement avec formation d'alumine et de fluorure de bore.

$$B^2O^3 + Al^2Fl^6 = 2BFl^3 + Al^2O^3$$

Anhydride borique. — Fluorure d'aluminium. — Fluorure de bore. — Oxyde d'aluminium.

Le corindon cristallise dans le système rhomboédrique. L'alumine amorphe peut être préparée par la calcination de l'alun ammoniacal, ou par la calcination de l'hydrate aluminique.

L'alumine ne fond qu'au chalumeau à gaz hydrogène, c'est de cette manière que M. Gaudin a obtenu des rubis artificiels différant, seulement par leur opacité, des rubis naturels ; elle n'est pas attaquée par les solutions alcalines, et les acides même concentrés ne font la double décomposition avec elle qu'après un temps fort long ; toutefois, l'hydrate correspondant faisant indifféremment fonction d'acide et de base, l'oxyde d'aluminium est un anhydride indifférent.

Hydrate d'aluminium $Al^2(OH)^6$. On obtient cet hydrate en précipitant un sel aluminique par l'ammoniaque, recueillant sur un filtre et lavant bien le précipité qui se produit. On peut précipiter par la potasse, mais alors le lavage devient difficile, et l'hydrate d'alumine retient avec opiniâtreté des traces de ce réactif.

L'hydrate aluminique est susceptible de faire la double décomposition avec les acides, en donnant des sels d'aluminium résultant de la substitution des radicaux acides à l'hydrogène typique qu'il renferme. Cet hydrate se dissout aussi dans les solutions alcalines et donne des aluminates : il fait donc fonction de base lorsqu'il est en présence des acides forts, et fonction d'acide en présence des bases énergiques.

L'ammoniaque ne dissout que des quantités très-faibles d'hydrate aluminique, sa solution ammoniacale abandonnée à elle-même pendant longtemps dans un flacon fermé, finit par déposer des cristaux microscopiques. L'hydrate d'alumine existe dans la nature et constitue certains minéraux, tels que le diaspore, l'hydrargillite et le gibsite.

Modifications allotropiques de l'hydrate d'aluminium. Lorsqu'on fait bouillir pendant 24 heures de l'eau tenant en suspension de l'hydrate d'aluminium, cet hydrate, sans changer de composition, cesse cependant d'être soluble dans les acides et les alcalis, ses propriétés sont alors comparables à celles de l'anhydride aluminique.

En outre de cette variété d'hydrate aluminique, M. Graham a obtenu de l'alumine soluble en soumettant à la dialyse une solution aqueuse d'aluminate de potasse : la potasse seule passe à travers la

membrane du dialyseur. L'hydrate d'aluminium soluble paraît du reste n'être pas une modification allotropique de l'hydrate ordinaire, selon M. Graham, il constituerait un composé beaucoup plus condensé.

Sulfate double d'alumine et de potasse (*Alun*). $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$, $\left.\begin{matrix}(SO^{2''})^3\\Al^{2vi}\end{matrix}\right\}O^6 + 24$ aq. Il existe en Hongrie et en Italie une pierre nommée alunite, qui renferme les éléments de deux molécules de sulfate de potasse, deux molécules de sulfate d'alumine, et cinq molécules d'hydrate aluminique.

En chauffant cette pierre, on modifie l'agrégation de ses principes constituants, et lorsqu'on la lessive après la calcination, on dissout de l'alun. Cet alun est cristallisé en cubes, et il est très-pur. On le connaît dans le commerce sous le nom d'alun de Rome.

On peut aussi préparer artificiellement l'alun. A cet effet, on fait agir l'acide sulfurique sur l'argile qui est un mélange de silicate d'alumine et de silicate de fer, de l'alumine se dépose et des sulfates d'alumine et de fer entrent en dissolution, il suffit d'ajouter du sulfate de potasse à cette liqueur et de faire cristalliser, l'alun se sépare alors du sulfate ferrique qui cristallise mal.

L'alun ainsi préparé renferme toujours un peu de fer qui nuit dans la teinture, et il est cristallisé en octaèdres. Comme l'alun cubique préparé au moyen de l'alunite est beaucoup plus pur, les consommateurs le préfèrent sous cette dernière forme.

La pureté de l'alun de Rome tient à la présence de l'hydrate d'aluminium dans l'alunite. Cet hydrate étant, en effet, une base plus forte que l'hydrate de fer au minimum, lorsqu'on traite l'alunite par l'eau, il fait la double décomposition avec les sels ferriques que la liqueur renferme, de l'hydrate ferrique se précipite et l'alun reste pur.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\(SO^{2''})^3\end{matrix}\right\}O^6, \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24aq}_{\text{Alun ferrique.}} \quad + \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}Al^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Hydrate d'aluminium.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Hydrate ferrique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Al^{2vi}\\(SO^{2''})^3\end{matrix}\right\}O^6, \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24aq.}_{\text{Alun ordinaire.}}$$

Quant à la cristallisation en cubes, elle tient à une petite quantité de sous-sulfate d'alumine que la matière contient. Si, en effet, on fait

bouillir pendant longtemps une dissolution d'alun cubique, celle-ci dépose une petite quantité de sous-sulfate d'alumine, et la liqueur filtrée abandonne alors des cristaux octaédriques.

Connaissant les motifs qui rendent plus pur l'alun de Rome, et qui déterminent sa forme cristalline, il a été facile de purifier l'alun artificiel et de l'obtenir sous la forme recherchée des consommateurs.

Pour cela, on verse une petite quantité de carbonate de potasse dans une dissolution d'alun saturée à 45°, il se précipite ainsi un peu d'hydrate d'alumine. Cet hydrate décompose les sels ferriques que la solution renferme, et en outre, donne naissance à un peu de sous-sulfate aluminique, de manière que la liqueur en se refroidissant abandonne de l'alun aussi pur que l'alun de Rome et cristallisé en cubes comme lui.

Du reste, l'alun cubique ne renferme pas toujours du sous-sulfate d'alumine. M. Lowel a vu que de tels cristaux peuvent être complétement exempts de ce sel basique. Selon lui, la forme cubique serait due à une *action de présence* exercée par le sel basique au moment de la cristallisation.

L'alun est fortement astringent, il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Lorsqu'on le chauffe, il subit la fusion aqueuse, si on le refroidit alors, il prend l'aspect vitreux et constitue ce que l'on appelle l'alun de roche. Si, au contraire, on continue à chauffer, l'eau s'évapore, la masse se boursoufle, et l'on obtient une matière blanche qui s'élève au-dessus du creuset où la calcination s'est faite. C'est l'alun calciné des pharmacies, l'alun privé de ses 24 molécules d'eau de cristallisation. Cet alun happe à la langue et est légèrement caustique; il est employé comme tel en médecine.

Chauffé à une température plus élevée, l'alun se décompose, les deux sulfates dont il est formé se séparent, le sulfate de potasse reste inaltéré, et le sulfate d'alumine se détruit en perdant les éléments de l'anhydride sulfurique; après la calcination, la matière est donc constituée par un mélange d'alumine et de sulfate de potasse.

On peut obtenir des aluns où le potassium soit remplacé par d'autres métaux alcalins, ces aluns sont tous isomorphes entre eux. Celui qui contient de l'ammonium, renfermant un sel alcalin décomposable par la chaleur, laisse de l'alumine pure lorsqu'on le calcine.

Silicate d'alumine. Ce sel à l'état de pureté constitue le **kaolin,**

qui sert à la fabrication de la porcelaine; mêlé avec du silicate ferrique, il forme les argiles dont on fabrique les poteries communes. Ce corps est donc assez intéressant au point de vue de ses usages. Le silicate d'alumine s'est formé par le lessivage des feldspaths. Ces roches sont, en effet, des silicates doubles d'alumine et d'un métal alcalin. A la longue, l'eau en passant sur ces roches les a désagregées, s'est emparée du silicate alcalin, et a laissé pour résidu le kaolin ou l'argile.

Caractères distinctifs des sels aluminiques. Les sels d'aluminium sont reconnaissables aux propriétés suivantes :

1° Ils sont précipités par l'ammoniaque et les alcalis fixes. Le précipité se dissout dans la potasse ou la soude caustique. La chaleur favorise la dissolution.

2° Ces sels ne sont point précipités par l'acide sulfhydrique, mais en présence des sulfures alcalins, ils donnent un précipité d'hydrate d'aluminium.

3° Les carbonates alcalins et le carbonate ammonique y produisent un précipité insoluble dans un excès de réactif.

4° Si l'on verse dans une dissolution chaude et concentrée de sulfate d'aluminium, une dissolution également chaude et concentrée de sulfate de potassium, il se sépare par le refroidissement des cristaux octaédriques d'alun.

MANGANÈSE Mn

Poids atomique = 57 Poids moléculaire inconnu.

On obtient le manganèse métallique en calcinant ses oxydes avec du charbon, il se produit ainsi un carbure de manganèse. Celui-ci, fondu avec un peu de carbonate manganeux, donne le métal pur. Ce métal est assez cassant pour pouvoir être réduit en poudre par la trituration. Sa densité est 8,013; il est presque infusible.

A 100°, il décompose l'eau avec facilité; à l'air humide, il s'oxyde assez pour qu'on doive le conserver sous l'huile de naphte ou dans des tubes scellés à la lampe.

Les quantités de manganèse qui entrent dans les combinaisons sont égales, tantôt à 1 atome, tantôt à 2. Les composés qui ne renferment qu'un atome portent le nom de composés au minimum, ceux qui en renferment deux ont reçu celui de composés au maximum.

Les composés au minimum sont rarement saturés; le manganèse y fonctionne presque toujours comme bivalent. Ce n'est guère que dans les composés au maximum qu'apparaît la tétratomicité de ce métal; en effet, deux atomes réunis forment alors un groupe hexatomique; ce qui ne peut avoir lieu qu'en admettant pour chaque atome une capacité de saturation maxima égale à 4 au moins.

Tout récemment cependant, M. Nicklès a montré que le manganèse forme un chlorure correspondant à la formule $Mn^{IV}Cl^4$. Ce chlorure n'avait pu être isolé jusqu'ici à cause de sa grande instabilité, il se décompose, en effet, en protochlorure et chlore.

$$\underset{\text{Tétrachlorure de manganèse.}}{MnCl^4} = \underset{\text{Dichlorure de manganèse.}}{MnCl^2} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

M. Nicklès l'a rendu stable en le combinant avec les éthers. Ce chlorure prend naissance pour se détruire immédiatement lorsqu'on traite le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Tétrachlorure de manganèse.}}{MnCl^4}$$

L'existence du tétrachlorure de manganèse met hors de doute la tétratomicité de ce métal.

Les composés du manganèse avec les radicaux monoatomiques répondent donc, soit à la formule MnR'^2, soit à la formule $Mn^2R'^6$, soit plus rarement à la formule $Mn^{IV}R'^4$.

Les radicaux diatomiques se combinent aussi avec le manganèse, les composés répondent à la formule générale MnR'', lorsqu'ils sont au minimum, et à la formule $Mn^2R''^3$, lorsqu'ils sont au maximum; mais de plus, et par suite de la faculté qu'ont les radicaux diatomiques de s'accumuler en nombre indéfini dans les molécules, ces radicaux peuvent se combiner au manganèse en des proportions bien supérieures en nombre aux deux dont il vient d'être question; ainsi l'on connaît quatre oxydes de manganèse :

Le protoxyde MnO, le sesquioxyde Mn^2O^3, l'oxyde rouge Mn^3O^4, et le bioxyde MnO^2.

On connaît, en outre, deux genres salins, les manganates MnR'^2O^4 et les permanganates $MnR'O^4$. L'anhydride correspondant à l'acide manganique serait MnO^3 et l'anhydride correspondant à l'acide per-

manganique serait $Mn^2\Theta^7$. Ces deux anhydrides sont inconnus. On ne connaît pas davantage l'acide manganique $MnH^2\Theta^4$, mais en revanche l'acide permanganique $MnH\Theta^4$ a été obtenu dissous dans l'eau et paraît même pouvoir exister à l'état solide.

Le *protoxyde* est un anhydride basique, il se dissout dans les acides en formant des sels au minimum. On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du bioxyde légèrement chauffé. On place généralement, pour cela, le bioxyde dans une ampoule que l'on chauffe avec une lampe à alcool. Ainsi préparé, il se conserve à l'air.

On peut obtenir un hydrate de manganèse en précipitant par un alcali un sel au minimum soluble. Cet hydrate, exposé à l'air, se transforme en hydrate au maximum.

Le *sesquioxyde anhydre* se prépare en calcinant légèrement l'azotate de manganèse. C'est un anhydride basique faible. Dissous dans les acides, il donne des sels au maximum rouges et fort instables; toutefois le sulfate acquiert de la stabilité en présence des sulfates alcalins auxquels il se combine en donnant des sels qui cristallisent dans le système cubique avec 24 molécules d'eau. Le sel double obtenu avec le sulfate de potasse doit être formulé : $\left.\begin{matrix}(Mn^2)^{vi}\\(S\Theta^{2''})^3\end{matrix}\right\}\Theta^6$, $\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ $+ 24$ aq.

Ces sels, isomorphes avec les aluns, ont reçu par cette raison, le nom d'aluns manganiques.

L'*oxyde rouge* peut être écrit $\left.\begin{matrix}(Mn^2)^{vi}\\Mn''\end{matrix}\right\}\Theta^4$. Ce composé est alors considéré comme contenant le manganèse au maximum et au minimum en même temps.

Le *bioxyde* $Mn\Theta^2$ existe dans la nature. C'est le minerai de manganèse; bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'eau et du tétrachlorure manganique. Ce dernier se détruit aussitôt formé, en dégageant du chlore; il se produit en même temps du protochlorure qui se dissout. La solution de ce chlorure soumise à l'action d'un carbonate alcalin donne un précipité de carbonate de manganèse à l'aide duquel on peut préparer tous les sels au minimum de ce métal.

Le *manganate de potasse* $MnK^2\Theta^4$, s'obtient lorsqu'on chauffe un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse, au contact de l'air, ou mieux lorsqu'on calcine du bioxyde de manganèse avec une substance capable de céder du potassium et de l'oxygène, comme le nitrate de potassium.

Le manganate de potasse est vert ; l'eau alcaline le dissout sans altération, mais l'eau pure, ou mieux l'eau additionnée d'un peu d'acide azotique, transforme ce sel en un mélange de peroxyde de manganèse hydraté et de permanganate de potasse :

$$3MnK^2O^4 + 2H^2O = MnO^2 + 2MnKO^4 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} O\right)$$

Manganate de potassium.	Eau.	Bioxyde de manganèse.	Permanganate de potassium.	Potasse.

Quand on expose à l'air la solution de manganate potassique, l'anhydride carbonique produit lentement la réaction dont nous venons de parler, et comme les couleurs du manganate et du permanganate de potasse sont fort différentes, il se produit une foule de teintes qui ont fait donner jadis à ce corps le nom de caméléon minéral.

Le *permanganate de potasse* s'obtient par la calcination d'un mélange de peroxyde de manganèse, d'hydrate de potassium et de chlorate de potasse. En reprenant par l'eau, filtrant sur de l'amiante et évaporant dans une capsule de porcelaine, on ne tarde pas à voir se déposer des cristaux de permanganate de potasse, répondant à la formule $MnKO^4$.

Le permanganate de potasse, en présence des solutions salines des divers métaux, donne des précipités. Le permanganate de baryte, ainsi préparé par double décomposition, abandonne de l'acide permanganique lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique dilué :

$$(MnO^4)^2Ba'' + SO^{4''}H^2 = SO^{4''}Ba'' + 2MnO^4H$$

Permanganate de baryte.	Acide sulfurique.	Sulfate de baryte.	Acide permanganique.

Sous l'influence de la potasse, les permanganates se transforment en manganates :

$$4MnKO^4 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} O\right) = 4MnK^2O^4 + 2H^2O + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}$$

Permanganate de potasse.	Potasse.	Manganate de potasse.	Eau.	Oxygène.

Les permanganates de potassium, de sodium, de barium, de strontium et d'argent sont isomorphes avec les perchlorates des mêmes métaux.

Les permanganates solubles affectent une belle couleur violette.

Réactions des sels de manganèse. Les sels de manganèse se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ces sels sont rosés et deviennent blancs lorsqu'on les dessèche.

2° Chauffés sur une lame de platine avec de la potasse dans la flamme oxydante du chalumeau, ils donnent une masse verte de manganate alcalin.

3° Bouillis avec un mélange de bioxyde de plomb et d'acide azotique, ils donnent une liqueur colorée en violet par de l'acide permanganique. Cette réaction est très-sensible.

4° La potasse et la soude y produisent un précipité blanc qui se fonce rapidement à l'air.

5° Les sulfures alcalins solubles y déterminent la formation d'un précipité de sulfure de manganèse hydraté couleur de chair. Ce précipité se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique étendu.

FER Fe

Poids atomique = 56 Poids moléculaire inconnu.

Les seuls minerais de fer exploités sont les oxydes de ce métal. Ces minerais sont ordinairement mêlés avec des matières étrangères (gangues), qui sont tantôt calcaires, tantôt siliceuses.

On peut réduire l'oxyde de fer soit par la méthode catalane, soit par la méthode des hauts fourneaux.

Dans les deux méthodes on enlève l'oxygène au métal en mettant le minerai en contact avec de l'oxyde de carbone à une haute température. L'oxyde de carbone est produit par la combustion directe du charbon que l'on mêle à l'oxyde de fer. Voici en quoi consiste la différence des deux méthodes :

Dans la méthode des hauts fourneaux, on ajoute aux minerais la quantité de calcaire voulue pour transformer la silice en silicate de chaux, afin de ne pas perdre de fer à l'état de silicate irréductible par l'oxyde de carbone. La fusion du silicate de chaux exige une température bien supérieure à celle où l'oxyde de fer est réduit, et à cette haute température le fer s'unit au charbon et donne de la fonte. Il faut ensuite maintenir la fonte fondue dans un fort courant d'air pour brûler le charbon qu'elle contient et la faire passer à l'état de fer doux.

Dans la méthode catalane, on élève moins la température. Au lieu de silicate de chaux, il se forme du silicate de fer beaucoup plus fusible, et la chaleur n'atteignant jamais le degré où le charbon se

combine au fer, on n'obtient pas de fonte, mais bien du fer doux, dès la première opération. Ce procédé ayant l'inconvénient grave de faire perdre une partie du fer à l'état de silicate ne peut être employé que pour les minerais fort riches.

Nous avons dit que la fonte est une combinaison de carbone et de fer. Il existe aussi une autre combinaison de fer beaucoup moins carburée, qui a reçu le nom d'acier. Ce dernier corps a la propriété de devenir très-dur par la trempe. On le prépare soit en chauffant le fer avec du charbon (acier de cémentation), soit en brûlant incomplétement le carbone de la fonte. L'acier de meilleure qualité est l'acier de cémentation fondu. On fait aussi de l'acier en pétrissant au rouge, sous le marteau, s'il est permis d'user de ce mot, l'acier de cémentation. Mais l'acier ainsi obtenu n'est jamais aussi homogène que l'acier fondu. Ce dernier est justement préféré.

Dans ces dernières années, on a prétendu que l'acier contient, outre le fer et le carbone, une certaine quantité d'azote, cette opinion a été vigoureusement combattue.

La présence de certains corps étrangers tels que le titane a la propriété de donner à l'acier une dureté beaucoup plus considérable. Aussi exploite-t-on depuis plusieurs années, en Angleterre, les fers titanés de l'Australie pour la fabrication de l'acier.

Le fer obtenu par les procédés industriels renferme toujours des substances étrangères. Pour l'obtenir pur, on prépare du sesquioxyde de fer à l'état de pureté absolue et l'on réduit cet oxyde par l'hydrogène. A la fin, il faut agréger le métal en chauffant un peu plus fortement, sinon il est pyrophorique.

Le fer possède une texture cristalline qui est tantôt à grains brillants, tantôt fibreuse. Le fer à texture fibreuse est plus estimé, parce qu'il possède plus de ténacité que l'autre.

Le fer est le plus tenace de tous les métaux. Il ne fond qu'à une température fort élevée. Au rouge blanc, il se ramollit assez pour qu'on puisse le souder à lui-même, propriété d'une haute importance dans l'industrie.

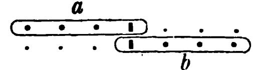
Le fer ne s'altère ni dans l'oxygène ni dans l'air sec. A l'air humide, il s'oxyde et se recouvre de rouille; la présence de l'anhydride carbonique facilite cette altération. Cette oxydation se fait aux dépens de l'eau, et l'hydrogène naissant s'unit à l'azote de l'air en formant de l'ammoniaque dont la rouille est toujours imprégnée.

Le fer décompose l'eau au rouge en mettant de l'hydrogène en

liberté. A cette température, il s'unit aussi directement à l'oxygène atmosphérique; il se forme alors un oxyde que l'on nomme oxyde des battitures, parce qu'il constitue les débris qui se détachent du métal lorsqu'on le martelle à chaud. A froid, le fer se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène.

Le fer forme avec les radicaux monoatomiques deux séries de composés; dans les premiers intervient un seul atome de ce métal, qui dans ce cas ne se sature jamais, et, bien que tétratomique, se comporte comme bivalent. A ces composés en correspondent d'autres du même ordre, que le fer engendre en s'unissant aux radicaux diatomiques. Tous les composés de cet ordre portent le nom de combinaisons au minimum ou de composés ferreux.

Le fer forme en outre des combinaisons qui contiennent non plus un seul atome de ce métal, mais bien le groupe Fe^2. Ce groupe est naturellement hexatomique, puisque les deux atomes de fer échangent réciproquement entre eux une atomicité. C'est ce que montre la figure suivante



où *a* et *b*, représentent 2 atomes de fer tétratomique donnant naissance au groupe Fe^2, dans lequel on ne trouve plus que 6 centres attractifs libres au lieu de 8.

Le groupe Fe^2 est donc susceptible de s'unir soit à 6 radicaux monoatomiques, soit à 3 radicaux diatomiques. Les composés de cet ordre sont généralement désignés sous le nom de composés au maximum ou de composés ferriques.

Les principaux composés de fer au maximum et au minimum sont les suivants :

COMPOSÉS AU MINIMUM.		COMPOSÉS AU MAXIMUM.	
Protochlorure de fer.	$FeCl^2$.	Perchlorure de fer. .	Fe^2Cl^6.
Protobromure. . . .	$FeBr^2$.	Perbromure.	Fe^2Br^6.
Proto-iodure.	FeI^2.	Periodure.	Fe^2I^6.
Protofluorure. . . .	$FeFl^2$.	Perfluorure.	Fe^2Fl^6.
Hydrure	FeH^2.	Sesquioxyde.	Fe^2O^3.
Protoxyde.	FeO.	Sesquisulfure. . . .	Fe^2S^3.
Protosulfure.	FeS.	Hydrate de fer au maximum.	$\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$.
Sels au minimum. .	$\left.\begin{matrix}Fe.\\(R')^2\end{matrix}\right\}O^2$.	Sels divers au maximum.	$\left.\begin{matrix}Fe^2\\(R')^6\end{matrix}\right\}O^6$.

R′ est un radical acide monoatomique.

En vertu de la faculté qu'ont les radicaux diatomiques de s'accumuler dans les molécules, le soufre et l'oxygène forment avec le fer, outre les composés précédents,

L'oxyde de fer magnétique.	$Fe^{3}O^{4}$
L'anhydride ferrique.	FeO^{3}
Le bisulfure de fer.	FeS^{2}
La pyrite magnétique.	$Fe^{7}S^{8}$

COMPOSÉS DE FER AU MINIMUM.

Protochlorure de fer $Fe''Cl^{2}$. On obtient le protochlorure de fer anhydre en dirigeant un courant de gaz acide chlorhydrique sec

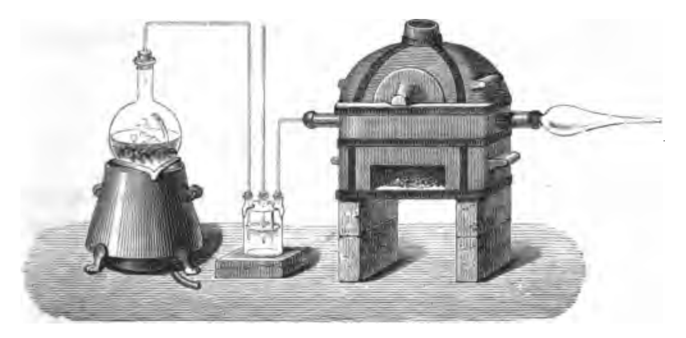


Fig. 36.

(*fig.* 36) à travers un tube de porcelaine contenant du fer pur et chauffé au rouge.

$$\underset{\text{Fer.}}{Fe} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Protochlorure de fer.}}{Fe''Cl^{2}}$$

Ce sel va se condenser en écailles brillantes sur les parois de la partie froide du tube.

Le chlorure ferreux est volatil, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse est verte. Lorsqu'on l'évapore, elle laisse déposer des cristaux verts hydratés dont la formule est $FeCl^{2} + 4$ aq.; à

l'air, cette dissolution absorbe l'oxygène et se trouble, sa couleur devient jaunâtre ; il se forme dans ce cas un oxychlorure Fe^2Cl^4O.

$$\underset{\text{Protochlorure de fer.}}{4Fe''Cl^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Oxychlorure de fer.}}{2Fe^2Cl^4O}$$

Si l'on fait agir simultanément sur le protochlorure de fer un acide et un corps oxydant, il se forme un sel double au maximum.

$$\underset{\text{Protochlorure de fer.}}{4FeCl^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide azotique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{Tétrachloro-diazotate de fer.}}{2\left(Fe^{iv2}\left\{\begin{matrix}OAzO^2\\OAzO^2\\Cl^4\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Le chlore se combine au chlorure ferreux et le transforme en chlorure ferrique :

$$\underset{\text{Chlorure ferreux.}}{2Fe''Cl^2} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure ferrique.}}{Fe^2Cl^6}$$

Protobromure de fer $FeBr^2$. Les propriétés et le mode de préparation de ce corps sont les mêmes que ceux du corps précédent ; il est donc inutile de nous y arrêter.

Proto-iodure de fer FeI^2. On prépare le proto-iodure de fer hydraté pour les besoins de la médecine en triturant sous l'eau 56 parties de fer avec 254 parties d'iode ; il est même bon de mettre une quantité de fer supérieure à 56 pour que le métal soit en excès. Quand la liqueur a perdu toute odeur d'iode, on filtre et l'on évapore rapidement. La liqueur concentrée abandonne en se refroidissant des cristaux verts d'iodure de fer.

Il faut, autant que possible, éviter le contact de l'air pendant cette opération ; l'iodure ferreux s'altère en effet très-promptement à l'air en absorbant l'oxygène pour se convertir en oxyiodure ferrique.

Protoxyde de fer FeO. Lorsqu'on fait passer des volumes égaux d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone sur du sesquioxyde de fer chauffé au rouge, le fer est ramené à l'état de protoxyde. Ce corps renferme cependant toujours du sesquioxyde en petite quantité.

On peut obtenir un hydrate de fer en précipitant un sel ferreux par la potasse :

$$Fe''Cl^2 + 2K\Theta H = 2KCl + Fe''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$$

Protochlorure de fer. Potasse. Chlorure de potassium. Hydrate ferreux.

Cet hydrate est si altérable qu'il est impossible de le déshydrater sans le détruire.

L'hydrate ferreux est vert au moment de sa précipitation, mais il jaunit très-vite à l'air en se transformant en oxyde magnétique.

$$6\left(Fe''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\} = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 2Fe^3\Theta^4$$

Hydrate ferreux. Oxygène. Eau. Oxyde magnétique.

L'hydrate de fer est une véritable base susceptible d'échanger son oxhydryle contre le résidu halogénique des acides.

Protosulfure de fer FeS. On peut préparer ce corps soit par voie humide, en précipitant un sel ferreux par le sulfure d'ammonium, soit par voie sèche en chauffant un mélange fait en proportion atomique de soufre et de fer.

1° $$Fe''\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}AzH^4\\ AzH^4\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + Fe''S$$

Protochlorure de fer. Sulfure d'ammonium. Chlorure d'ammonium. Protosulfure de fer.

2° $$2Fe + \left.\begin{matrix}S\\ S\end{matrix}\right\} = 2Fe''S$$

Fer. Soufre. Protosulfure de fer.

Le sulfure préparé par voie humide est pulvérulent, noir, et absorbe l'oxygène avec une extrême facilité en passant à l'état de sulfate. Le sulfure obtenu par voie sèche est dur, cassant et doué d'un reflet métallique. Dans tous les cas, le sulfure de fer est attaqué par les acides étendus avec formation d'un sel ferreux et dégagement d'acide sulfhydrique :

$$FeS + \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\ Fe''\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S$$

Protosulfure de fer. Acide sulfurique. Sulfate ferreux. Acide sulfhydrique.

La limaille de fer et la fleur de soufre mélangées et humides réagissent l'une sur l'autre au bout d'un certain temps; la réaction s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur. Si l'on enterre le

mélange à peu de profondeur et qu'il soit abondant, les vapeurs d'eau qui se dégagent projettent la terre au loin, et quelquefois même la combinaison s'accompagne d'un dégagement de lumière. Lémery avait cru pouvoir expliquer de cette manière la cause des volcans, aussi l'expérience que nous venons de décrire est-elle connue sous le nom de volcan de Lémery.

Sulfate ferreux $\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Fe'' \end{matrix}\right\} O^2 + 7\,aq$. Dans les laboratoires, on prépare ce sel en faisant dissoudre du fer dans de l'acide sulfurique étendu, concentrant la liqueur par l'ébullition et l'abandonnant ensuite au refroidissement pour que le sel se dépose en cristaux.

Dans l'industrie, on préfère préparer ce corps en grillant les pyrites naturelles (bisulfure de fer).

$$\underset{\text{Pyrite.}}{FeS^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{SFeO^4}$$

On lessive après le grillage, on laisse éclaircir le liquide, on le décante et, après évaporation convenable, on le fait cristalliser.

Certaines pyrites absorbent même l'oxygène par simple exposition à l'air, sans qu'il soit nécessaire de les chauffer.

Le sulfate de fer ainsi préparé contient beaucoup d'impuretés, au nombre desquelles du cuivre. Ce dernier métal pouvant nuire dans la teinture, on l'élimine en plongeant pendant quelque temps des lames de fer dans la solution du sulfate : le fer se substitue au cuivre et ce dernier se précipite.

Le sulfate de fer est connu dans le commerce sous le nom de vitriol vert ou couperose verte.

Le sulfate ferreux cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, verdâtres, qui renferment 7 molécules d'eau. Sa saveur est astringente. 1 partie de ce sel exige pour se dissoudre 1,42 d'eau à 15° et 0,33 d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool, mais ce liquide lui enlève 6 molécules d'eau ; il perd également les $\frac{6}{7}$ de son eau de cristallisation lorsqu'on le chauffe à 100°, mais à 300° seulement il devient tout à fait anhydre.

Calciné, le sulfate ferreux se décompose en anhydride sulfureux, sesquioxyde de fer et anhydride sulfurique : on se rappelle que la préparation de l'acide sulfurique de Saxe est fondée sur cette réaction.

$$2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\Big\}O^2\right) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3$$

Sulfate ferreux. — Anhydride sulfureux. — Anhydride sulfurique. — Sesquioxyde de fer.

Exposés à l'air, les cristaux ou la dissolution de sulfate ferreux absorbent l'oxygène et donnent un sous-sulfate ferrique jaunâtre que l'on peut détruire en le faisant bouillir avec du fer.

Le sulfate de fer au minimum, en solution aqueuse, ne peut se conserver que si l'eau où on l'a dissous a été préalablement privée d'air par l'ébullition et si la dissolution a été soigneusement abritée contre le contact de l'air.

Le sulfate de fer cristallisé avec 7 molécules d'eau, est isomorphe avec les sulfates de la série magnésienne.

COMPOSÉS DE FER AU MAXIMUM.

Perchlorure de fer Fe^2Cl^6. On obtient le perchlorure de fer anhydre en faisant passer du chlore en excès sur du fer chauffé au rouge. L'appareil dont on fait usage est le même que celui qui sert à préparer le chlorure ferreux.

On peut encore préparer ce corps en distillant au rouge, dans une cornue de grès, du perchlorure hydraté préparé par la dissolution du fer dans l'eau régale. Dans ce dernier cas, toutefois, une partie du perchlorure est décomposée par l'eau en acide chlorhydrique et sesquioxyde de fer.

$$Fe^2Cl^6 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + Fe^2O^3$$

Perchlorure de fer. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Sesquioxyde de fer.

On peut aussi se procurer du perchlorure de fer hydraté en dissolvant l'hydrate de fer au maximum dans l'acide chlorhydrique.

$$\begin{matrix}Fe^{2vi}\\H^6\end{matrix}\Big\}O^6 + 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) = Fe^2Cl^6 + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Hydrate ferrique. — Acide chlorhydrique. — Chlorure ferrique. — Eau.

En évaporant ensuite la liqueur et l'abandonnant au refroidissement, on obtient des lames rhomboédriques d'un beau jaune qui répondent à la formule $Fe^2Cl^6 + 6aq$.

Le chlorure ferrique anhydre est couleur d'ailes de cantharides. Il

est volatil. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent; l'eau le fait passer à l'état de chlorure hydraté. Soumis à l'action de la vapeur d'eau dans un tube chauffé, ce corps donne du sesquioxyde de fer cristallisé, identique avec le *fer spéculaire* que l'on rencontre dans la nature.

Le chlorure ferrique en solution aqueuse est employé en médecine comme hémostatique, à cause de la faculté qu'il a de coaguler l'albumine ; on l'administre à l'intérieur contre les tendances hémorrhagiques.

Perbromure et periodure de fer. Ces corps peuvent être obtenus en combinant directement le fer avec le brome ou l'iode en excès. Ils sont sans emploi.

Sesquioxyde de fer $Fe^2\Theta^3$. Dans le commerce, on prépare ce corps (colcothar) en calcinant le sulfate ferreux ; dans les laboratoires, on le prépare de préférence en chauffant l'hydrate ferrique.

Dans la nature, on rencontre ce corps cristallisé ; il est alors isomorphe avec l'alumine.

Le sesquioxyde de fer est un anhydride basique. Toutefois, les acides faibles ne le dissolvent pas; les acides énergiques et bouillants l'attaquent seuls en le transformant en sels ferriques.

Lorsqu'on chauffe du sesquioxyde de fer très-divisé dans un courant d'hydrogène sec, cet oxyde est entièrement réduit, et il reste du fer à un état de division extrême. Ce fer est pyrophorique, à moins qu'à la fin de l'opération on ne lui donne un coup de feu pour l'agréger.

Hydrate ferrique $\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$. Au sesquioxyde de fer correspond un hydrate basique, l'hydrate ferrique. Ce corps se prépare ordinairement par la décomposition d'un composé ferrique soluble au moyen de l'ammoniaque. Il faut recueillir sur un filtre et bien laver le précipité qui se forme.

$$\underset{\text{Perchlorure de fer.}}{Fe^{2vi}\left\{\begin{matrix}Cl^3\\ \hline Cl^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrate ammonique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Chlorure ammonique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Hydrate ferrique.}}{Fe^{2vi}\left\{\begin{matrix}(\Theta H)^3\\ \hline (\Theta H)^3\end{matrix}\right.}$$

L'hydrate ferrique est réduit par l'hydrogène plus facilement encore que le colcothar.

Les acides les plus faibles le dissolvent en donnant naissance à des sels au maximum.

Lorsqu'on le calcine, il perd son eau et devient anhydre. Au moment où cette transformation s'opère, la masse devient incandescente.

Mis en suspension dans une solution alcaline concentrée, à travers laquelle on dirige un courant de chlore, l'hydrate ferrique passe rapidement à l'état de ferrate alcalin.

D'après M. Péan de Saint-Gilles, lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate ferrique pendant sept ou huit heures, l'hydrate ferrique perd beaucoup d'eau et se convertit dans un anhydride condensé qui a pour formule :

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{2vi}\left\{\begin{array}{l} \Theta H \\ \Theta \\ \hline \Theta \end{array}\right. \\ \quad\;\; \Theta \\ Fe^{2vi}\left\{\begin{array}{l} \Theta \\ \hline \Theta \\ \Theta H \end{array}\right. \end{array}\right\} = Fe^4H^2\Theta^7$$

Ce nouveau composé ne présente plus le phénomène de l'incandescence lorsqu'on le calcine et se dissout aussi difficilement dans les acides que le sesquioxyde anhydre.

M. Graham a obtenu une variété soluble d'hydrate ferrique en soumettant l'acétate ferrique à la dialyse. Cet hydrate soluble paraît être un produit de condensation.

Sels de fer au maximum. On obtient ces sels en dissolvant l'hydrate ferrique dans les divers acides. On peut aussi les préparer en dissolvant les sels ferreux dans l'eau et les peroxydant par un courant de chlore ou par l'acide azotique. Dans ce dernier cas, si l'on veut avoir un sel neutre, il faut toujours ajouter à la liqueur une certaine quantité de l'acide dont le sel renferme les éléments. A quantité égale de métal, les sels au maximum renferment, en effet, un plus grand nombre de molécules du groupe électro-négatif que les sels au minimum, puisque dans ces derniers l'atome de fer n'est que bivalent, tandis que dans les premiers le double atome Fe^2 est hexavalent.

L'équation suivante montre clairement cette nécessité d'ajouter un acide au sel ferreux que l'on veut peroxyder.

$$\underset{\text{Sulfate ferreux.}}{2\left(\left.\begin{array}{c} S\Theta^{2''} \\ Fe'' \end{array}\right\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{array}{c} S\Theta^{2''} \\ H^2 \end{array}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{\Theta} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\}\Theta} + \underset{\text{Sulfate ferrique neutre}}{\left.\begin{array}{c} Fe^{2vi} \\ (S\Theta^{2''})^3 \end{array}\right\}\Theta^6}$$

Lorsqu'on fait agir un agent réducteur sur les sels ferriques, ceux-ci se transforment en sels ferreux, et en même temps une molécule d'acide devient libre.

$$\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\(SO^{2''})^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\right\}O^2\right) + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Sulfate ferrique. — Hydrogène. — Sulfate ferreux. — Acide sulfurique.

Les agents réducteurs qui peuvent produire ce résultat sont entre autres l'acide sulfhydrique, l'hydrogène naissant et le fer en limaille. Dans le cas de l'acide sulfhydrique la réduction se fait à froid, du soufre se dépose et de l'acide sulfurique devient libre; dans celui de la limaille de fer, il faut, au contraire, faire bouillir avec ce corps la solution du sel que l'on veut réduire; au lieu d'acide sulfurique libre, il se fait alors seulement du sulfate ferreux.

COMPOSÉS DE FER N'APPARTENANT A AUCUNE DES DEUX SÉRIES PRÉCÉDENTES.

Oxyde de fer magnétique Fe^3S^4. Cet oxyde se rencontre dans la nature, où il constitue un excellent minerai de fer. C'est de lui que sont composés les aimants naturels.

On peut le produire artificiellement en faisant arriver de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge.

$$3Fe + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = Fe^3O^4 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Fer. — Eau. — Oxyde de fer magnétique. — Hydrogène.

On peut aussi le préparer en précipitant par l'ammoniaque un mélange de protochlorure et de perchlorure de fer contenant des quantités de chacun de ces corps correspondantes au poids de leur molécule. Dans ce cas, il est important de verser goutte à goutte le mélange dans un grand excès d'ammoniaque. Si l'on versait, au contraire, l'ammoniaque dans le mélange, l'alcali ne se trouvant pas partout en même temps en excès, il se précipiterait d'abord de l'hydrate ferrique, puis de l'hydrate ferreux, et pas d'oxyde magnétique. L'oxyde magnétique doit être considéré comme un sel de fer au minimum engendré par le deuxième anhydride de l'hydrate au maximum du même métal faisant fonction d'acide.

$$\left.\begin{matrix} Fe^{2vi} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6 \quad - \quad 2H^2O$$

Hydrate ferrique. — Eau.

$$= \left.\begin{matrix} Fe^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \quad - \quad 2H \quad + \quad Fe'' \quad = \quad \left.\begin{matrix} Fe^{2vi} \\ Fe'' \end{matrix}\right\} O^4$$

2° anhydride de l'hydrate au maximum. — Hydrogène. — Fer. — Oxyde de fer magnétique.

Il existe, en effet, des aluminates de fer isomorphes avec lui qui ne laissent aucun doute sur sa vraie constitution.

Anhydride ferrique FeO^3. L'anhydride ferrique n'est pas connu, mais lorsqu'on dirige un courant de chlore à travers une solution alcaline concentrée tenant en suspension de l'hydrate ferrique, il se forme un sel rouge qui n'est autre que le ferrate de potasse FeK^2O^4, correspondant au manganate de potasse MnK^2O^4.

Bisulfure de fer FeS^2 (pyrite). La pyrite représente un composé de fer au minimum saturé. C'est le seul que l'on connaisse. Elle existe dans la nature, cristallisée tantôt en cubes, tantôt en prismes. La pyrite cubique est la plus commune; elle est assez dure pour couper le verre et faire feu au briquet. Sa densité varie de 4,083 à 5,031 selon Dana, et de 5,0 à 5,2 suivant Rammelsberg. Elle a l'aspect métallique. Les acides ne l'altèrent pas; l'eau régale l'attaque cependant avec facilité. Tantôt cette pyrite s'oxyde à l'air, tantôt elle est inoxydable. La pyrite prismatique s'oxyde toujours très-facilement. Chauffé avec du charbon, le bisulfure de fer donne du sulfure de carbone et du protosulfure de fer.

Pyrite magnétique Fe^7S^8. Ce corps se rencontre dans la nature cristallisé en prismes hexaèdres réguliers. Il agit sur le barreau aimanté. Sa couleur est bronzée. Sa composition n'est pas très-constante; il paraît que cette pyrite résulte de la combinaison des autres sulfures entre eux, sans qu'on sache au juste quels sont les sulfures qui sont ainsi combinés.

On peut l'obtenir artificiellement en chauffant au rouge blanc un morceau de fer et le plongeant ensuite dans un creuset rempli de soufre fondu : la pyrite se réunit au fond du creuset.

Fer titané. Il existe dans la nature un corps que l'on nomme fer titané et qui renferme du fer, du titane et de l'oxygène. Ce corps est isomorphe avec le sesquioxyde de fer naturel. Pour expliquer cet isomorphisme, on est obligé de considérer le fer titané comme un mélange de sesquioxyde de fer Fe^2O^3 et d'un oxyde $TiFeO^3$, qui ne

serait autre que l'oxyde précédent, dans lequel un atome de fer serait remplacé par un atome de titane. Si cette interprétation est exacte, la substitution d'un atome de titane tétratomique à un atome de fer, et l'isomorphisme de ce produit de substitution avec l'oxyde de fer ordinaire sont une preuve de plus en faveur de la tétratomicité du fer.

Caractères des sels de fer. Les sels au minimum sont généralement verts et les sels au maximum jaunâtres, ils se distinguent par les caractères suivants :

1° Le cyanoferrure de potassium précipite en bleu les sels de fer au maximum et en blanc les sels au minimum.

2° Le cyanoferride de potassium précipite en bleu les sels de fer au minimum et ne précipite pas les sels au maximum.

3° Les alcalis donnent avec les sels au minimum un précipité vert qui jaunit à l'air, et avec les sels au maximum un précipité jaune, dont la teinte ne change pas.

4° L'acide sulfhydrique n'agit pas sur les sels au minimum, il réduit les sels au maximum, avec dépôt de soufre.

5° Les sulfures alcalins donnent avec les deux classes de sels un précipité noir très-soluble dans les acides étendus.

CHROME Ꞓr

Poids atomique = 53,5. Poids moléculaire inconnu.

Le chrome peut être extrait de son sesquioxyde au moyen du charbon, à la température d'un violent feu de forge. Le produit renferme toujours du charbon, dont on le débarrasse en lui faisant subir une seconde fusion en présence du sesquioxyde de chrome et du borax.

On peut encore obtenir le chrome en chauffant le perchlorure de ce métal avec du sodium et en enlevant ensuite au moyen de l'eau le chlorure de sodium formé.

Enfin, selon M. Wœlher, on obtient le chrome cristallisé en réduisant son perchlorure par le zinc. Préparé par le premier procédé, le chrome a l'aspect métallique.

Il est dur et cassant, sa densité est égale à 6,0 ; il devient magnétique à 15° ou 20°, mais ne l'est pas à la température ordinaire.

A la chaleur rouge le chrome absorbe l'oxygène et passe à l'état de sesquioxyde. Les acides et même l'eau régale l'attaquent à peine. Au contraire, en présence des alcalis et d'un corps oxydant comme le chlorate et l'azotate de potasse, il passe à l'état de chromate alcalin.

Le chrome, en se combinant au chlore, forme deux chlorures qui correspondent aux deux chlorures de fer. Ce sont :

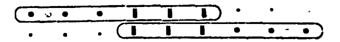
Le protochlorure. . . . . $CrCl^2$
Et le perchlorure. . . . . Cr^2Cl^6

On a annoncé, en outre, l'existence d'un chlorure de chrome qui correspondrait à la formule $CrCl^4$, ainsi que d'un chlorure, d'un bromure, d'un iodure et d'un fluorure dont les formules seraient CrR^6, R représentant le chlore ou l'un de ses congénères. Toutefois ces composés sont d'une instabilité telle qu'ils n'ont pu jusqu'ici être isolés à l'état de liberté, à l'exception du fluorure. Malheureusement ce dernier corps corrode le verre, ce qui rend très-difficile et son analyse et l'étude de ses propriétés.

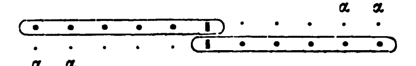
La vraie formule de ces divers composés de chrome n'est donc pas encore fixée. Il paraît néanmoins certain qu'ils renferment au moins 4 et peut-être 6 atomes du métalloïde monoatomique pour 1 de métal.

Ceci vient à l'appui de nos idées sur l'atomicité du chrome, que nous considérons comme étant supérieure à 2. Il est vrai que nous restons dans le doute sur cette atomicité et que nous hésitons entre les nombres 4 et 6. Si l'on démontrait que le chrome est hexatomique, le fer, le manganèse, l'aluminium, le nickel et le cobalt deviendraient aussi hexatomiques, bien qu'on ne les voie jamais fonctionner avec une atomicité supérieure à 4. Néanmoins, comme la tétratomicité de ces divers métaux repose non pas seulement sur l'existence des quelques composés de chrome peu connus dont il vient d'être question, mais sur d'autres considérations importantes qui ont été développées plus haut, j'ai cru devoir les envisager comme tétratomiques, me réservant d'admettre plus tard leur hexatomicité, si jamais la formule $CrFl^6$ du fluorure de chrome se vérifie. On doit remarquer que si le fer, l'aluminium... etc., étaient hexatomiques, les groupes formés par la réunion de deux atomes de ces métaux pourraient néanmoins n'être qu'hexatomiques. Il suffirait pour cela

que les deux atomes qui les constituent échangeassent entre eux 6 atomicités au lieu de 2, comme l'indique la figure suivante :



Toutefois, cette hypothèse ne rendant pas compte de la substitution du titane au fer dans le fer titané, je préférerais admettre que ces atomes n'échangent que deux affinités, et que si le groupe n'est en apparence qu'hexatomique, c'est uniquement parce que chaque atome a deux centres d'attraction, qui, dans les cas ordinaires, n'agissent pas, comme le montre la figure suivante, où les centres d'attraction inactifs sont désignés par la lettre α.



Ces hypothèses ne devront être prises en considération que le jour où la formule $CrFl^6$ du perfluorure de chrome sera sûrement établie ; jusque-là nous devons nous en tenir à la tétratomicité du chrome et de ses congénères, le fer, le manganèse, l'aluminium, le cobalt et le nickel. C'est tout ce que l'interprétation des faits nous permet jusqu'ici.

Le chrome forme avec l'oxygène une série de composés aussi complète que la série d'oxydation du manganèse et plus complète que celle du fer. Afin de montrer ces relations, nous écrirons ces trois séries en regard les unes des autres :

	SÉRIE DU CHROME.	SÉRIE DU MANGANÈSE.	SÉRIE DU FER.
Protoxyde........	CrO	MnO	FeO
Oxyde salin.......	Cr^3O^4	Mn^3O^4	Fe^3O^4
Sesquioxyde.......	Cr^2O^3	Mn^2O^3	Fe^2O^3
Bioxyde.........	CrO^2	MnO^2...	manque
Anhydride chromique..	CrO^3	Anhydride manganique MnO^3.	Anhydryde ferrique FeO^3
Anhydride perchromique.	Cr^2O^7	Anhydride permanganique Mn^2O^7.	Anhydride perferrique manque

Il est bon d'ajouter que les anhydrides manganique, permanganique et ferrique, ne figurent là que parce qu'on connaît les acides

ou les sels qui en dérivent. Quant à ces corps eux-mêmes, on ne les connaît pas à l'état isolé.

COMPOSÉS HALOÏDES DU CHROME.

Protochlorure de chrome $CrCl^2$. On prépare le protochlorure de chrome en faisant agir à chaud l'hydrogène sur le perchlorure :

$$\underset{\text{Perchlorure de chrome.}}{Cr^2\left\{\frac{Cl^3}{Cl^3}\right.} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Protochlorure de chrome.}}{2CrCl^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Ce corps est blanc, cristallin et soluble dans l'eau. A l'air, sa solution aqueuse absorbe l'oxygène et donne un oxychlorure Cr^2Cl^4O.

Perchlorure de chrome $Cr^2\left\{\frac{Cl^3}{Cl^3}\right.$. Le perchlorure de chrome peut être obtenu hydraté ou anhydre. On l'obtient hydraté en dissolvant l'hydrate basique $\left.\begin{matrix}Cr^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$ dans l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Hydrate de chrome au maximum.}}{\left.\begin{matrix}Cr^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Perchlorure de chrome.}}{Cr^2\left\{\frac{Cl^3}{Cl^3}\right.}$$

Il affecte alors la couleur verte et est extrêmement soluble dans l'eau. Lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent, il perd seulement $\frac{1}{3}$ de son chlore au début, mais si l'on fait bouillir la liqueur le chlore finit par être entièrement précipité.

Le perchlorure anhydre peut être obtenu par une méthode analogue à celle par le moyen de laquelle on prépare le perchlorure d'aluminium. On fait un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de charbon pulvérisé, on pétrit ce mélange avec de la colle d'amidon et on calcine la pâte ainsi obtenue après l'avoir roulée en boulettes. Il se forme de cette manière de petites masses poreuses composées de sesquioxyde de chrome et de charbon, l'amidon se carbonisant par la calcination.

Ces boulettes sont placées dans un tube de grès chauffé au rouge, et soumises à l'action d'un courant de chlore sec. Il se produit ainsi de l'anhydride carbonique qui se dégage et du perchlorure de chrome qui se dépose sur la partie froide du tube.

$$Cr^2O^3 + 3C + 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 3CO + Cr^2\left\{\frac{Cl^3}{Cl^3}\right.$$

Sesquioxyde de chrome. — Carbone. — Chlore. — Oxyde de carbone. — Perchlorure de chrome.

Le perchlorure de chrome anhydre se présente sous la forme de paillettes cristallines dont la couleur rappelle la fleur de pêcher. Il est tout à fait insoluble dans l'eau, mais il suffit que cette eau renferme $\frac{1}{10000}$ de protochlorure de chrome pour qu'il s'y dissolve en s'hydratant. On a cherché à s'expliquer ce fait curieux en supposant que le protochlorure enlève son chlore à une partie du perchlorure en passant lui-même à l'état de perchlorure hydraté. Le protochlorure, formé aux dépens du perchlorure réduit, agirait de la même manière sur une nouvelle quantité de ce dernier corps, et ainsi de suite; de sorte que la masse serait réduite en totalité et de proche en proche en protochlorure d'abord, pour passer ensuite à l'état de perchlorure hydraté soluble.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LES MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES.

Protoxyde de chrome CrO. Ce corps ne présente aucun intérêt. Il est excessivement instable et ne peut pas être préparé pur. On obtient l'hydrate qu lui correspond en précipitant le protochlorure de chrome par les alcalis.

$$CrCl^2 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}Cr''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

Protochlorure de chrome. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Hydrate de chrome au maximum.

Sesquioxyde de chrome Cr^2O^3. Le sesquioxyde peut être obtenu par une grande quantité de procédés divers; celui de ces procédés qui paraît être le plus simple consiste à calciner dans un creuset de terre du chromate de mercure au minimum. Le mercure et une partie de l'oxygène que ce sel renferme se dégagent, et il reste du sesquioxyde de chrome.

$$4\left(\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\Hg^{2\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2\Big) = 8Hg + 5\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) + 2Cr^2O^3$$

Chromate de mercure au minimum. — Mercure. — Oxygène. — Sesquioxyde de chrome.

Si l'on voulait obtenir ce corps cristallisé, il faudrait le préparer en faisant passer un courant de chlorure de chromyle en vapeurs à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge.

$$4CrO^2Cl^2 = 2Cr^2O^3 + 4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}$$

Chlorure de chromyle. — Sesquioxyde de chrome. — Chlore. — Oxygène.

Les cristaux de sesquioxyde de chrome ont la forme de rhomboèdres isomorphes avec l'alumine cristallisée. Sa densité est alors 5,21 ; elle est plus faible quand le sesquioxyde de chrome est amorphe. Il fond au feu de forge en formant une masse cristalline noire qui raye le quartz.

Le sesquioxyde de chrome est vert ; on l'utilise pour la peinture sur porcelaine. Le charbon et le chlore pris séparément ne l'altèrent pas au rouge, mais un mélange de ces deux corps le détruit à une température élevée, avec production de perchlorure de chrome et d'anhydride carbonique.

Les acides agissent difficilement sur lui. Toutefois, comme on connaît un hydrate qui lui correspond et qui jouit de propriétés basiques bien caractérisées. Cet oxyde doit être considéré comme un anhydride basique.

Hydrate de chrome au maximum $\left.\begin{matrix}Cr^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$. Pour préparer ce corps, on dissout du chromate de potasse dans de l'eau fortement chargée d'acide chlorhydrique, et l'on fait passer un courant d'anhydride sulfureux à travers la liqueur. Ce courant doit être continué pendant un temps suffisant pour que la liqueur enfermée dans un flacon bouché, et bien agitée, conserve encore l'odeur sulfureuse après 24 heures.

Dans ces conditions, et en vertu de l'action réductrice de l'anhydride sulfureux, il se produit du sulfate de potasse, de l'acide sulfurique et du perchlorure de chrome hydraté, qui colore la liqueur en vert.

$$\underset{\text{Chromate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CrO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{3SO^2} = \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right)}$$

$$+ \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Perchlorure. de chrome.}}{Cr^2Cl^6} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Quand la transformation du chromate de potasse est complète, on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur. Il se précipite de l'hydrate de chrome au maximum qui doit être recueilli sur un filtre et lavé avec soin. Il répond à la formule $\left.\begin{matrix}Cr^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + 7aq$.

Ce composé est soluble à froid dans les solutions alcalines, mais

chauffe-t-on ces solutions il se précipite de nouveau à un état d'hydratation différent du premier. Sa formule est alors $\left.\begin{matrix}Cr^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + 6\,aq.$

L'hydrate de chrome au maximum se dissout facilement dans les acides en donnant des sels de chrome. Lorsqu'on le chauffe fortement, il se déshydrate et devient incandescent avant la température rouge; il se transforme ainsi en sesquioxyde anhydre insoluble dans les acides. Cette propriété rapproche l'hydrate de chrome des hydrates de fer et d'aluminium.

Les sels qui correspondent à l'hydrate chromique présentent des modifications allotropiques intéressantes. Ces modifications se retrouvent dans l'hydrate ; ce corps présente en effet des nuances diverses, selon qu'on le retire de telle ou telle modification de son sulfate : il est gris lorsqu'on le précipite du sulfate violet, et gris bleuâtre quand on le précipite du sulfate vert.

Sulfate de chrome au maximum $\left.\begin{matrix}(SO^{2''})^3\\Cr^{2vi}\end{matrix}\right\}O^6$. Lorsqu'on abandonne, avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique, de l'oxyde de chrome provenant de la dessication de l'hydrate chromique à 100°, on obtient au bout de quelques jours un sulfate de couleur violette. Ce sel devient vert lorsqu'on fait bouillir sa solution, et chauffé pendant quelque temps à 200°, il prend la couleur rouge.

Le sulfate vert n'est précipité que d'une manière incomplète par le chlorure de barium; il retient toujours une partie du sulfuryle qu'il renferme.

Alun de chrome $\left.\begin{matrix}(SO^{2''})^3\\Cr^{2vi}\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24\,aq.$ Le sulfate de chrome jouit de la propriété de se combiner avec les sulfates alcalins; il forme ainsi des sels doubles qui cristallisent avec 24 molécules d'eau. Ces sels, isomorphes avec les aluns, portent par cette raison le nom d'aluns de chrome.

Le sulfate double de potasse et de chrome s'obtient en faisant un mélange de chromate de potasse en solution aqueuse, d'acide sulfurique et d'alcool. On doit opérer le mélange avec lenteur pour que la solution ne s'échauffe pas; sans cela le sulfate de chrome, au lieu de se produire dans sa modification violette, se produit dans sa modification verte et donne un sulfate double vert et incristallisable. Du reste, si l'on abandonne pendant longtemps à elle-même la solution de ce dernier sel, elle subit une transformation moléculaire et revient à l'état d'alun de chrome violet et cristallisable.

L'équation suivante rend compte de la formation de l'alun de chrome :

$$4\left(\begin{matrix}CrO^2\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 10\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 11\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Chromate de potasse. Acide sulfurique. Alcool. Eau.

$$= 3\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 2\left[\begin{matrix}(SO^{2''})^3\\Cr^{2VI}\end{matrix}\Big\}O^6, \begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2 + 24aq\right]$$

Acide acétique. Sulfate de pot sse. Alun de chrome potassique.

En remplaçant, dans cette préparation, le chromate de potasse par le chromate de soude ou d'ammoniaque, on obtiendrait l'alun de chrome sodique ou ammoniacal.

L'alun chromique-potassique cristallisé est de couleur violette; il cristallise en octaèdres; il est isomorphe avec les aluns d'alumine et de manganèse. L'eau le dissout facilement, mais il est insoluble dans l'alcool.

A 80°, l'alun de chrome violet se transforme en alun vert incristallisable.

Anhydride chromique CrO^3. On fait une dissolution aqueuse de dichromate de potasse saturée à l'ébullition. Après refroidissement, on prend 100 parties en volume de cette liqueur et l'on y ajoute 120 à 150 volumes d'acide sulfurique; la masse s'échauffe d'abord beaucoup, puis, à mesure qu'elle se refroidit, des aiguilles d'anhydride chromique s'y déposent. On retire ces aiguilles par décantation du liquide et on les met ensuite entre deux plaques de porcelaine dégourdie que l'on soumet à une forte pression pendant deux ou trois jours.

Ce corps contient toujours un peu d'acide sulfurique. Pour l'éliminer, on dissout les cristaux dans l'eau et l'on agite la liqueur avec un peu de chromate de baryte : l'acide sulfurique se précipite à l'état de sulfate barytique, et une quantité équivalente de nouvel anhydride chromique entre en dissolution. Quant au chromate de baryte, étant lui-même insoluble, il n'entre pas dans la liqueur et n'altère pas la pureté du produit.

Après que la solution s'est éclaircie par le repos, on la décante e on la fait cristalliser dans le vide.

L'anhydride chromique cristallise en longues aiguilles d'un beau rouge. La chaleur le décompose en oxygène et sesquioxyde de chrome; la lumière agit de la même manière, mais avec lenteur.

L'anhydride chromique, en vertu de sa grande instabilité est un puissant agent d'oxydation. L'alcool le réduit immédiatement et peut même prendre feu sous son influence. L'anhydride sulfureux et tous les corps réducteurs agissent de même.

L'acide chlorhydrique transforme ce composé en eau et en perchlorure de chrome, en même temps que du chlore se dégage.

$$\underset{\text{Anhydride chromique.}}{2CrO^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{12\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Perchlorure de chrome.}}{Cr^2Cl^6} + \underset{\text{Chlore.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Eau.}}{6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)}$$

En présence des bases facilement oxydables, comme l'hydrate de fer au minimum, l'anhydride chromique se réduit, et par suite ne donne pas de sels.

L'acide chromique $\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ n'est pas connu, mais on connaît toute une classe de sels qui représentent cet acide, dans lequel les deux atomes d'hydrogène seraient remplacés par des métaux. Les sels neutres répondent à la formule $CrO^{2''}\left\{\begin{matrix}OM'\\OM'\end{matrix}\right.$, M' étant un métal monoatomique. On concevrait aussi des sels acides répondant à la formule $CrO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OM'\end{matrix}\right.$, mais aucun d'eux n'a été préparé jusqu'ici.

Le plus important des chromates est le chromate de potasse.

Chromate neutre de potasse $\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$. Le principal minerai de chrome est un composé auquel les minéralogistes ont donné le nom de fer chromé, et qui répond à la formule $\left.\begin{matrix}Cr^{2vi}\\Fe''\end{matrix}\right\}O^4$.

Le fer chromé est calciné avec la moitié de son poids d'azotate, de potasse ; ces deux composés réagissent alors l'un sur l'autre, et du chromate de potasse prend naissance. Le résidu halogénique de l'acide azotique renfermé dans l'azotate de potasse agit dans cette circonstance comme un simple oxydant.

On reprend par l'eau le résidu, et comme cette eau renferme, en outre du chromate de potassium, du silicate du même métal provenant du quartz auquel le minerai était mêlé, on y ajoute de l'acide acétique pour précipiter la silice. Sous l'influence de cet acide, le chromate neutre passe à l'état de dichromate, que l'on sépare par cristallisation. Le dichromate de potasse est ensuite redissous dans l'eau, et pour 297 parties de ce sel on ajoute 138 parties de carbonate

de potasse; la liqueur abandonne en s'évaporant de beaux cristaux jaunes de chromate neutre de potasse.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\mathrm{OK}\right.\end{matrix}\right\} + \mathrm{CO^{\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{OK}\end{matrix}\right. = \mathrm{CO^{\prime\prime}.O} + 2\left(\mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{OK}\end{matrix}\right.\right)$$

Dichromate de potasse.	Carbonate potassique.	Anhydride carbonique.	Chromate neutre de potasse.

Le chromate neutre de potasse a un pouvoir colorant tel que des quantités extrêmement faibles de ce sel suffisent pour colorer en jaune de grandes quantités d'eau.

Dérivés chlorés de l'acide chromique. On connaît un composé $\mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$ qui représente de l'acide chromique normal dont un oxhydryle serait remplacé par du chlore, l'autre restant intact. Ce composé, qui porte le nom de chlorhydrine chromique, n'existe toutefois qu'accolé à deux molécules d'acide chlorhydrique, comme l'exprime la formule $\mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right., 2\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right)$. L'acide chlorhydrique paraît y exister au même état que l'eau de cristallisation dans les sels, et par suite, il est permis de n'en pas tenir compte pour exprimer la composition atomique du corps.

La chlorhydrine chromique contenant encore un atome d'hydrogène typique, peut l'échanger contre un métal en donnant des sels. On connaît un corps de ce genre qui renferme du potassium; sa formule est $\mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$. Il a reçu le nom impropre de chromate de chlorure de potassium. On l'obtient en faisant bouillir le chromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique, la liqueur l'abandonne en jolies aiguilles rouges par le refroidissement.

$$\mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{OK}\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$$

Chromate neutre de potasse.	Acide chlorhydrique.	Eau.	Chlorure de potassium.	Chromate de chlorure de potassium.

On connaît aussi un composé qui résulte de la substitution de deux atomes de chlore aux deux résidus halogéniques de bases qui fonctionnent dans les chromates neutres. Ce corps est connu sous le nom impropre d'acide chlorochromique; on devrait le nommer chlorure de chromyle ou dichlorhydrine chromique. Sa formule est $\mathrm{CrO^{2\prime\prime}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$. Il se détruit au contact de l'eau en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride chromique.

$$\underset{\text{Dichlorhydrine chromique.}}{CrO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Anhydride chromique.}}{CrO^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

La dichlorhydrine chromique s'obtient en distillant un mélange de chlorure de sodium fondu, de chromate de potasse et d'acide sulfurique.

Dérivés condensés de l'acide chromique. Comme les autres acides polyatomiques en général, et en particulier comme l'acide sulfurique, auquel il correspond par sa constitution, l'acide chromique a la propriété de se condenser. On ne connaît, il est vrai, ni l'acide dichromique $\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\CrO^{2\prime\prime}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\OH\end{matrix}\right.$ correspondant à l'acide disulfurique, ni l'acide trichromique $\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\CrO^{2\prime\prime}\\CrO^{2\prime\prime}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\O\\OH\end{matrix}\right.$, mais on connaît un acide qui ne diffère de l'acide dichromique que par la substitution du sulfuryle $SO^{2\prime\prime}$ au chromyle $CrO^{2\prime\prime}$. C'est l'acide sulfochromique $\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\SO^{2\prime\prime}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\OH\end{matrix}\right.$. Il existe, en outre, des sels qui dérivent soit de l'acide sulfochromique, soit de l'acide dichromique inconnu, soit même de l'acide trichromique. Tels sont le dichromate potassique et le trichromate du même métal.

Dichromate potassique $\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\CrO^{2\prime\prime}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OK\\O\\OK\end{matrix}\right.$. Nous avons déjà vu comment on obtient ce sel lorsque nous nous sommes occupés du chromate neutre de potasse. C'est un corps qui cristallise en beaux cristaux jaunes orangés. Ces cristaux possèdent un pouvoir colorant tout aussi considérable que celui du chromate de potasse.

Trichromate potassique $\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\CrO^{2\prime\prime}\\CrO^{2\prime\prime}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OK\\O''\\O''\\OK\end{matrix}\right. = Cr^3K^2O^{10}$. C'est un corps qui se sépare en beaux cristaux nacrés d'un rouge noir lorsqu'on abandonne au refroidissement une solution saturée à 60° de dichromate de potasse dans l'acide azotique ordinaire. Ce corps noircit à l'air, bout entre 145° et 150° et a une densité de 3,631,

Acide perchromique CrH^2O^4. Cet acide n'est pas connu avec certitude. Lorsqu'on fait agir l'eau oxygénée sur l'acide chromique, il se produit un corps auquel on attribue la composition de l'acide ou de l'anhydride perchromique; il est bleu, soluble dans l'éther et très-instable.

Sulfures de chrome. Le chrome peut se combiner au soufre. On a décrit un sesquisulfure de ce métal Cr^2S^3.

Caractères distinctifs des sels de chrome. Ces sels se reconnaissent aux propriétés suivantes :

1° Les alcalis fixes donnent, avec les sels solubles au minimum, un précipité brun foncé qui vire au brun clair. Avec les sels au maximum ils donnent un précipité violet, soluble dans un excès de réactif, mais qui se dépose de nouveau lorsqu'on fait bouillir la dissolution.

2° L'acide sulfhydrique ne précipite ni les sels au maximum, ni les sels au minimum.

3° Les sulfures alcalins donnent, avec les sels au minimum, un précipité noir, et, avec les sels au maximum, un précipité vert grisâtre d'hydrate au maximum.

4° Tous les composés chromés, calcinés avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse, donnent du chromate de potasse soluble.

COBALT Co

Poids atomique = 59. Poids moléculaire inconnu.

On peut obtenir le cobalt en réduisant son oxyde par le charbon à une haute température; mais on l'obtient plus pur en calcinant l'oxalate de ce métal :

$$\underset{\text{Oxalate de cobalt.}}{C^2Co''O^4} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Cobalt.}}{Co}$$

Le cobalt peut encore être préparé par la réduction de son oxyde au moyen de l'hydrogène. Quand la réduction a lieu à une température relativement basse, le métal obtenu est pyrophorique.

Enfin, il y a un troisième procédé qui permet d'obtenir le cobalt; il consiste dans la réduction du chlorure par l'hydrogène à une température élevée.

Le cobalt est d'un blanc d'argent ; il présente une cassure à grains fins ; sa densité est de 8,50 ; il est très-magnétique ; sa malléabilité est très-faible.

Le cobalt est à peu près aussi peu fusible que le fer ; il se conserve indéfiniment à l'air et sous l'eau à la température ordinaire ; à une température élevée, il s'oxyde au contraire facilement.

Ce métal s'unit directement au chlore, au brome et à l'iode. Il se dissout lentement dans les acides sulfurique et chlorhydrique en dégageant de l'hydrogène ; l'acide azotique l'attaque énergiquement.

Le cobalt se combine avec deux atomes de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, et forme les composés suivants :

Chlorure de cobalt.	$CoCl^2$
Bromure	$CoBr^2$
Iodure.	CoI^2
Fluorure.	$CoFl^2$

En outre, lorsqu'on dissout du sesquioxyde de cobalt dans l'acide chlorhydrique, il se forme une liqueur rouge qui dégage du chlore par la plus légère élévation de température. On admet généralement que cette liqueur renferme un chlorure de cobalt Co^2Cl^6.

Le cobalt forme avec l'oxygène :

Un protoxyde.	$Co\Theta$
Un sesquioxyde.	$Co^2\Theta^3$
Un oxyde salin..	$Co^3\Theta^4$

Au protoxyde correspond l'hydrate $\left.\begin{matrix}Co''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Cet hydrate peut échanger ses deux atomes d'hydrogène typique contre des radicaux acides, et donner naissance aux sels de cobalt au minimum.

Au sesquioxyde devrait correspondre l'hydrate $\left.\begin{matrix}Co^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$. Cet hydrate est inconnu ; il en existe seulement le second anhydride $\left.\begin{matrix}Co^{2vi}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$. Le sesquioxyde de cobalt se dissout dans les acides, et particulièrement dans l'acide acétique, en formant des sels au maximum. Ces sels sont fort instables ; par l'action de la chaleur, ils perdent de l'oxygène et se transforment en sels au minimum.

On connaît trois sulfures de cobalt correspondant à trois des sulfures de fer. Ce sont :

Le protosulfure de cobalt.	CoS
Le sesquisulfure.	Co^2S^3
Le bisulfure..	CoS^2

Enfin, le cobalt est susceptible de se combiner au phosphore et à l'arsenic.

De tout ce qui précède, on peut conclure que la tétratomicité des sels de cobalt est un peu douteuse, ce métal se comportant presque toujours comme bivalent et ceux de ses composés où il fonctionne avec une atomicité supérieure étant tellement instables qu'on ne peut pas en fixer la formule avec certitude, excepté pour le sesquioxyde, qui ne prouve rien par suite de la diatomicité de l'oxygène.

Néanmoins, comme les composés au maximum des métaux de cette série perdent de leur stabilité à mesure qu'on s'éloigne de l'aluminium pour se rapprocher du cobalt et du nickel ; comme après tout, bien que leur composition ne puisse être établie avec certitude, les analogies du cobalt avec le fer et le manganèse ne laissent aucun doute sur la formule des sels de cobalt au maximum, le cobalt ne peut guère être séparé des autres métaux de ce groupe et son atomicité doit être considérée comme égale à quatre.

Les rapprochements entre le cobalt et le fer, et la tétratomicité du premier de ces métaux deviennent évidents lorsqu'on considère les composés cyanogénés de ces corps, composés dont nous parlerons en chimie organique.

Réactions des sels de cobalt. Les sels de cobalt se reconnaissent aux propriétés suivantes :

1° Ils sont tous d'une couleur rouge ou rouge groseille ; l'un d'entre eux, le chlorure, devient bleu lorsqu'on le chauffe, pour reprendre sa couleur première, lorsqu'on le laisse refroidir au contact de l'air. Cette propriété a permis d'employer ce sel comme encre sympathique, sa couleur bleue l'emportant assez en intensité sur sa couleur rouge pour que celle-ci donne des caractères invisibles qui apparaissent en bleu dès qu'on les chauffe.

2° Les alcalis fixes donnent dans la solution de ces sels un précipité bleu lavande d'hydrate de cobalt au minimum.

3° L'ammoniaque produit une réaction analogue, mais la précipitation est incomplète et n'a plus lieu du tout en présence d'un excès d'acide ou d'un sel ammoniacal. La dissolution ammoniacale que l'on obtient alors n'est pas précipitée par la potasse ; mais si on l'expose

à l'air après l'avoir traitée par cet alcali, il ne tarde pas à s'y déposer du sesquioxyde de cobalt hydraté. On peut aussi en précipiter le cobalt par le sulfure d'ammonium.

4° L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels de cobalt.

5° Les sulfures alcalins y font naître un précipité noir de sulfure de cobalt, insoluble dans l'acide acétique et l'acide chlorhydrique étendu.

6° Les carbonates alcalins produisent dans la dissolution aqueuse des sels de cobalt un précipité rosé de carbonate de cobalt.

7° Chauffés au chalumeau, avec les divers fondants, dans l'une ou l'autre flamme, les composés de cobalt donnent une belle perle bleue.

NICKEL Ni

Poids atomique = 59. Poids moléculaire inconnu.

Le nickel s'obtient à l'état métallique par des procédés absolument identiques avec ceux que nous avons cités en nous occupant du cobalt.

Ce métal est d'un blanc d'argent; il est malléable et ductile; très-magnétique à la température ordinaire, il perd cette propriété à 350°, sa densité est de 8,666 lorsqu'il a été forgé. Il est aussi peu fusible que le manganèse.

Le charbon peut former avec le nickel un composé plus fusible que le métal pur. Ce composé est analogue à la fonte de fer. Le nickel est inaltérable à l'air; à une température élevée, il brûle dans l'oxygène. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent en dégageant de l'hydrogène. L'acide azotique le dissout également.

Depuis quelques années, le nickel a été utilisé dans l'industrie. Il entre dans la composition de la menue monnaie belge et suisse; il fait partie du pagfond, alliage qui renferme 50 parties de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc; on en a fait des mouvements de montre; etc.

On connaît une seule combinaison du nickel avec chacun des métalloïdes halogènes. Cette combinaison correspond à la formule NiR'^2.

L'oxygène s'unit au nickel en deux proportions et forme le protoxyde NiO et le sesquioxyde Ni^2O^3. Au protoxyde correspond un

hydrate $\left.\begin{matrix}Ni''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. L'hydrogène de cet hydrate est remplaçable par des radicaux acides, et il se forme des sels de nickel que l'on pourrait appeler sels au minimum. Le sesquioxyde perd de l'oxygène en présence des oxydes, en se transformant en sels au minimum, et il dégage du chlore au contact de l'acide chlorhydrique, en donnant du protochlorure. On ne connaît aucun sel de nickel qui lui corresponde.

Le sulfate simple et les sulfates doubles qu'engendre le nickel sont isomorphes, non-seulement avec les sulfates de cobalt, mais aussi avec les sulfates de fer et de manganèse au minimum, et avec ceux des métaux de la série magnésienne.

La tétratomicité du nickel est plus difficile encore à établir que celle du cobalt. Nous n'avons plus ici qu'un seul composé sur lequel nous puissions baser cette tétratomicité, le sesquioxyde, corps instable, incapable de former des sels, pouvant être considéré comme résultant de l'agrégation de plusieurs molécules d'oxygène, et par suite ne prouvant absolument rien.

D'un autre côté, le nickel a les plus grands rapports avec le zinc, le magnésium, etc. Il paraîtrait donc plus rationnel, au premier abord, de le classer parmi les métaux diatomiques que parmi les métaux tétratomiques.

Néanmoins, comme les raisons que nous avons développées au sujet du cobalt nous ont porté à placer ce dernier corps à côté du fer, l'analogie extrême du nickel et du cobalt nous oblige à placer encore le nickel dans la classe des métaux tétratomiques, en reconnaissant que si son atomicité absolue ou vraie est égale à 4, son atomicité apparente ou manifeste n'est jamais égale qu'à 2.

Caractères distinctifs des sels de nickel. Les caractères distinctifs des sels de nickel sont les suivants :

1° Ces sels sont colorés en vert émeraude.

2° Les alcalis fixes y produisent un précipité vert pomme d'hydrate de nickel.

3° L'ammoniaque précipite partiellement les sels de nickel bien neutres. Si ces sels sont acides ou contiennent un sel ammoniacal, l'ammoniaque ne les précipite plus du tout. Quand la précipitation a lieu, le précipité se dissout dans un excès de réactif et la liqueur se colore en bleu.

4° L'acide sulfhydrique ne les précipite pas ; les sulfures alcalins

y produisent un précipité noir insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique étendu.

5° Le cyanure de potassium y produit un précipité soluble dans un excès de réactif. Le précipité se reproduit si l'on sature la liqueur par l'acide sulfurique. Cette propriété permet de distinguer le nickel du cobalt. En effet, avec les sels de ce dernier métal, le cyanure de potassium forme aussi un précipité soluble dans un excès de réactif; mais l'acide sulfurique ne fait pas reparaître le précipité une fois dissous.

PLOMB Pb

Poids atomique = 207. Poids moléculaire inconnu.

Le plomb se retire généralement de son sulfure, connu sous le nom de galène. Les procédés d'extraction sont divers. 1° on grille imparfaitement le minerai; une partie du sulfure se transforme en sulfate de plomb :

$$\underset{\text{Sulfure de plomb.}}{PbS} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{SPbO^4}$$

Une seconde partie donne naissance à de l'oxyde de plomb et à de l'anhydride sulfureux :

$$\underset{\text{Sulfure de plomb.}}{2PbS} + \underset{\text{Oxygène}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2SO^2} + \underset{\text{Oxyde de plomb.}}{2PbO}$$

Une troisième portion reste à l'état de sulfure de plomb inattaqué.

Quand on juge que l'oxydation est assez avancée pour que la masse renferme les proportions voulues d'oxyde, de sulfate et de sulfure, on arrête l'accès de l'air et l'on chauffe fortement. Le sulfate et l'oxyde de plomb réagissent sur le sulfure; de l'anhydride sulfureux se dégage, et il reste du plomb métallique.

$$\underset{\text{Sulfure de plomb.}}{PbS} + \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{SPbO^4} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2SO^2} + \underset{\text{Plomb.}}{2Pb}$$

$$\underset{\text{Sulfure de plomb.}}{PbS} + \underset{\text{Oxyde de plomb.}}{2PbO} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Plomb.}}{3Pb}$$

Cette méthode porte le nom de méthode par réaction.

On peut encore opérer l'extraction du plomb en transformant

complétement le sulfure en oxyde par le grillage et réduisant ensuite l'oxyde par le charbon, ou en chauffant directement la galène avec du fer qui s'empare du soufre et met le plomb en liberté.

Le plomb est d'une couleur gris bleuâtre. Il présente l'aspect métallique, lorsqu'il est fraîchement coupé, mais il se ternit facilement à l'air. Il est mou et laisse des traces sur le papier.

La densité du plomb pur est de 11,445, et au lieu d'augmenter par l'écrouissage, comme cela a lieu pour les autres métaux, elle diminue. Le plomb cristallise en octaèdres réguliers ou en pyramides à 4 faces. On peut obtenir ces cristaux artificiellement.

Le plomb fond à 334°; au chalumeau à gaz, il peut être volatilisé. Ce métal occupe le sixième rang pour la malléabilité et le huitième pour la ductilité. Sa ténacité est très-faible.

Le plomb fondu jouit de la propriété de dissoudre une petite quantité d'oxyde qui le rend cassant, on peut lui rendre ses propriétés premières en l'agitant avec du charbon lorsqu'il est fondu.

Le plomb peut se conserver indéfiniment à l'air, il paraît se former à sa surface une petite couche d'oxyde, mais celle-ci préserve le métal restant contre une oxydation ultérieure ; à chaud le plomb s'oxyde au contraire avec une grande facilité.

Lorsqu'on abandonne du plomb dans de l'eau pure exposée à l'air, le métal absorbe l'oxygène et l'anhydride carbonique et donne un carbonate de plomb hydraté. Les sels solubles et particulièrement le sulfate de chaux empêchent cette réaction de se produire. Ceci explique comment les tuyaux des fontaines qui livrent passage à l'eau commune ne s'oxydent pas.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu n'agissent pas sensiblement sur le plomb. L'acide sulfurique concentré attaque ce métal en dégageant de l'anhydride sulfureux et en donnant naissance à du sulfate de plomb. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

Le plomb se combine facilement au mercure et forme un amalgame qui est liquide ou solide, selon que le mercure ou le plomb y dominent.

Le plomb est tétratomique. Il peut se combiner à 4 molécules de deux radicaux organiques monoatomiques, le méthyle et l'éthyle ; on connait :

Le plomb-éthyle. . . . . . . $Pb (C^2H^5)'^4$
Le plomb-méthyle . . . . . . $Pb (CH^3)'^4$

La formule de ces composés n'est pas douteuse ; on peut, en effet, y remplacer le quart de l'éthyle et du méthyle par du chlore ou de l'iode, ce qui serait impossible s'ils renfermaient moins de 4 molécules de ces radicaux.

Avec les corps simples monoatomiques, le plomb fonctionne toujours comme bivalent, ce qui veut dire qu'il ne se sature jamais. Il existe :

Un chlorure de plomb.	$PbCl^2$
Un bromure.	$PbBr^2$
Un iodure.	PbI^2
Un fluorure..	$PbFl^2$

Le plomb se combine aussi avec les métalloïdes diatomiques; avec le soufre, il forme un seul composé :

Le sulfure de plomb. . . . . . . $Pb''S$

Avec l'oxygène, il se combine en diverses proportions, de là quatre oxydes distincts :

Le suboxyde.	Pb^2O
Le protoxyde.	$Pb''O$
Le minium..	Pb^3O^4
Le bioxyde (anhydride plombique). .	$Pb^{iv}O^2$

Dans les deux derniers de ces oxydes, le plomb fonctionne avec son atomicité maxima.

A côté du protoxyde se range un hydrate condensé $\begin{matrix} Pb'' \\ Pb'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right.$ auquel correspondent des sels. Quant à l'hydrate simple $Pb''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$ on ne l'a pas obtenu jusqu'ici, mais on connaît un grand nombre de sels qui résultent de la substitution de radicaux acides à l'hydrogène typique de cette base.

COMPOSÉS HALOÏDES DU PLOMB

Chlorure de plomb $Pb''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$. On peut préparer le chlorure de plomb en chauffant de l'oxyde de plomb avec de l'acide chlorhydrique, on a ainsi une poudre blanche qui, dissoute dans l'eau bouillante, cristallise par le refroidissement de la liqueur en jolis cristaux aciculaires d'un éclat argentin. On prépare encore ce sel

en versant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble dans la solution froide d'un sel de plomb.

1° $PbO + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}) = Pb''Cl^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$

Oxyde de plomb. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de plomb. — Eau.

2° $Pb''\left\{\begin{matrix}OAzO^2\\OAzO^2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}) = 2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right\} O\right) + Pb''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$

Azotate neutre de plomb. — Chlorure de sodium. — Azotate sodique. — Chlorure de plomb.

Le chlorure de plomb est très-peu soluble dans l'eau froide, il est plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool ne le dissout pas du tout.

Chauffé, le chlorure de plomb fond avant la chaleur rouge, et lorsqu'on le chauffe encore plus, il répand d'abondantes fumées; fondu et refroidi, il constitue une masse translucide que l'on peut couper au couteau, et qui avait reçu jadis le nom de plomb corné.

Dans l'industrie, on prépare pour les usages de la peinture des composés de chlorure et d'oxyde de plomb, oxychlorures de plomb, dont la vraie composition atomique est inconnue. Ces produits affectent tous la couleur jaune.

Bromure de plomb $PbBr^2$. On l'obtient par double décomposition à l'aide d'un sel de plomb et d'un bromure solubles, il est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. On l'obtient, comme le chlorure, cristallisé en jolies paillettes, en en saturant de l'eau à l'ébullition et laissant ensuite refroidir le liquide.

Iodure de plomb PbI^2. Il se prépare comme le bromure et le chlorure à cela près que dans la réaction, on substitue un iodure soluble au chlorure ou au bromure.

L'iodure de plomb est jaune, il est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; par le refroidissement de sa solution faite à chaud, il cristallise en paillettes d'un jaune d'or magnifique. Fondu à l'air il se transforme en un oxyiodure en perdant de l'iode Chauffé à l'abri de l'air il devient jaune rougeâtre, puis rouge brique, puis rouge brun et fond enfin en un liquide de même couleur qui se prend par le refroidissement en une masse jaune. L'iodure de plomb se combine à l'acide chlorhydrique, aux iodures de potassium et d'ammonium, etc., en formant des sels doubles; avec l'ammoniaque il forme de l'iodure de plombo-diammonium $[Pb''H^6Az^2]I^2$.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC LES MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES.

Sulfure de plomb PbS. Le sulfure de plomb se trouve dans la nature. C'est même le minerai de plomb le plus abondant, il a reçu le nom de galène. On peut obtenir artificiellement ce composé en faisant agir l'acide sulfhydrique sur la dissolution d'un sel de plomb soluble.

$$\underset{\text{Azotate neutre de plomb.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta AzO^2\\ \Theta AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Sulfure de plomb.}}{Pb''S}$$

Le sulfure de plomb préparé par double décomposition, constitue une poudre noire et amorphe. La galène au contraire cristallise dans le système cubique. Ses cristaux d'un gris bleuâtre sont doués de l'éclat métallique. Sa densité est de 7,25 à 7, 7, elle fond à la chaleur rouge et peut même se volatiliser un peu.

Nous avons déjà vu que lorsqu'on grille la galène, il se forme de l'anhydride sulfureux, ainsi que de l'oxyde et du sulfate de plomb, nous avons vu également que chauffée à l'abri de l'air avec l'oxyde ou le sulfate plombique, la galène donne de l'anhydride sulfureux et du plomb métallique.

L'acide chlorhydrique n'agit pas sur la galène, l'acide sulfurique étendu n'y agit pas non plus. Le même acide concentré cède de l'oxygène à la galène qui passe à l'état de sulfate, et se réduit lui-même en eau et anhydride sulfureux.

L'acide azotique étendu transforme la galène en azotate de plomb avec dépôt de soufre, ce soufre provient de l'acide sulfhydrique qui se forme d'abord, et que l'acide azotique décompose ensuite.

$$\underset{\text{Sulfure de plomb.}}{PbS} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Azotate de plomb.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta AzO^2\\ \Theta AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S}$$

Si l'acide azotique est concentré, une partie du soufre qui se dépose s'oxyde à ses dépens, de l'acide sulfurique prend naissance, et cet acide précipite une quantité équivalente de plomb à l'état de sulfate insoluble. On obtient donc les mêmes produits qu'avec l'acide dilué, et le sulfate de plomb en plus. Si l'acide est au maximum de concentration, tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, et par suite on n'obtient plus que du sulfate de plomb.

La galène est souvent argentifère, les plus riches sont celles qui sont cristallisées en petits cristaux.

A côté du sulfure de plomb PbS, il paraît exister un hémi-sulfure de ce métal Pb^2S et un tétarto-sulfure Pb^4S. L'hémi-sulfure se forme pendant le traitement métallurgique de la galène. On peut aussi le préparer en fondant 2 atomes de plomb avec un atome de soufre. Quant au tétarto-sulfure, on l'obtient en calcinant 100 parties de galène avec 84 parties de plomb.

Protoxyde de plomb PbO. Lorsqu'on chauffe le plomb à l'air, il se forme une poudre jaune que l'on désigne sous le nom de *massicot*, et qui n'est autre que du protoxyde de plomb. Ce même massicot se forme lorsqu'on soumet le carbonate ou l'azotate de plomb à une calcination ménagée. Si l'on fond le massicot, il cristallise en se refroidissant et prend alors le nom de *litharge*.

L'oxyde de plomb présente des nuances très-variées; chauffe-t-on par exemple de la litharge, de jaune rougeâtre qu'elle était, elle devient jaune serin pour reprendre par le refroidissement sa couleur première, la litharge décompose les sels alcalins avec mise en liberté d'alcali caustique, il faut pour cela que l'oxyde plombique soit en excès.

Lorsqu'on fait bouillir de la litharge avec une solution très-concentrée de potasse, elle se dissout. Mais par le refroidissement de la liqueur elle se dépose de nouveau en petits cristaux très-lourds.

Le protoxyde de plomb fondu et porté à la chaleur rouge absorbe de l'oxygène qu'il abandonne en se refroidissant, à la manière de l'argent métallique. Lorsqu'on le chauffe dans un creuset de terre, il se combine à la silice de ce creuset en formant un silicate fusible, et le creuset se trouve percé au bout d'un temps très-court.

Le protoxyde de plomb fait la double décomposition avec les acides et donne des sels de plomb très-stables. C'est donc un anhydride basique. Nous venons de voir qu'il peut aussi se dissoudre dans les liqueurs alcalines et fonctionner quelquefois comme anhydride acide. Toutefois ses propriétés basiques l'emportent de beaucoup sur ses propriétés acides.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps le protoxyde de plomb à l'air sans le fondre, il se forme du minium.

Hydrate plombique $Pb\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Cet hydrate n'est pas connu, mais il existe un grand nombre de sels qui lui correspondent, les plus

importants sont le sulfate, l'azotate, le chromate, l'acétate et le carbonate.

Sulfate de plomb $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2$. Dans les fabriques d'impression de tissus, on prépare l'acétate d'aluminium en précipitant le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb, du sulfate de plomb se forme dans cette réaction comme produit accessoire.

$$\underset{\text{Sulfate aluminique.}}{\left.\begin{matrix}(SO^{2''})^3\\Al^{2vi}\end{matrix}\right\}O^6} + \underset{\text{Acétate de plomb.}}{3\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Acétate d'alumine.}}{\left.\begin{matrix}Al^{2vi}\\(C^2H^3O)^6\end{matrix}\right\}O^6}$$

$$+ \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{3\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2\right)}$$

Le sulfate de plomb constitue une poudre blanche insoluble dans l'eau et légèrement soluble dans les liqueurs acides. Les sels ammoniacaux le dissolvent en faisant avec lui la double décomposition, c'est-à-dire en le décomposant. Le tartrate d'ammonium est de tous ces sels celui qui dissout le mieux le sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb est indécomposable par la chaleur seule, propriété qui le distingue nettement des sulfates de tous les autres métaux usuels ; le fer, le zinc et le charbon le réduisent. Avec le charbon, selon les proportions dans lesquelles les deux corps sont mêlés et le plus ou moins de rapidité du chauffage, le sulfate de plomb se convertit en sulfure ou sous-sulfure de plomb, ou même en plomb métallique ; dans ces deux derniers cas de l'anhydride sulfureux se dégage.

Bouilli avec une dissolution de carbonate de soude, le sulfate de plomb se convertit en carbonate de plomb, tandis que le sodium passe à l'état de sulfate.

Si l'on abandonne un mélange humide d'une molécule de sulfate plombique et d'une demi-molécule de chaux, il se forme de l'hydrate de plomb que l'on peut dissoudre dans l'acide acétique pour le transformer en acétate.

Ce sont autant de moyens d'utiliser le sulfate de plomb que l'on considère dans les fabriques comme un résidu sans valeur.

Azotate de plomb $Pb''\left\{\begin{matrix}OAzO^2\\OAzO^2\end{matrix}\right.$. On prépare cet azotate en dissolvant l'oxyde de plomb, ou le plomb métallique dans l'acide azotique bouillant. Ce sel étant très-peu soluble dans les acides se pré-

cipite à mesure qu'il se forme. On le dissout dans l'eau et on le fait cristalliser.

L'azotate de plomb se dissout beaucoup plus dans l'eau chaude que dans l'eau froide. L'alcool ne le dissout pas.

La chaleur le décompose en oxygène, hypoazotide et oxyde de plomb.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de plomb, il se transforme en un sel basique répondant à la formule $Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta Az\Theta^2\\ \Theta H\end{matrix}\right.$.

$$\underset{\text{Azotate neutre de plomb.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta Az\Theta^2\\ \Theta Az\Theta^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxyde de plomb.}}{Pb\Theta} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Azotate basique de plomb.}}{2\left(Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta Az\Theta^2\\ \Theta H\end{matrix}\right.\right)}$$

Chauffé avec du plomb métallique et de l'eau, il se transforme en azotite avec grand excès de métal. Cet azotite soumis à l'action d'un courant d'anhydride carbonique donne du carbonate et de l'azotite neutre de plomb.

$$1^\circ\quad \underset{\text{Azotate neutre de plomb.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta Az\Theta^2\\ \Theta Az\Theta^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Plomb.}}{2Pb} = \underset{\text{Azotite triplombique.}}{\left.\begin{matrix}Pb''\{\Theta Az\Theta\\ Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ Pb''\{\Theta Az\Theta\end{matrix}\right)}$$

$$2^\circ\quad \underset{\text{Azotite triplombique.}}{\left.\begin{matrix}Pb''\{\Theta Az\Theta\\ Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right.\\ Pb''\{\Theta Az\Theta\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2C\Theta^2} = \underset{\text{Carbonate de plomb.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C\Theta''\\ Pb''\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{Azotite neutre de plomb.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta Az\Theta\\ \Theta Az\Theta\end{matrix}\right.}$$

Chromate de plomb $\left.\begin{matrix}Cr\Theta^{2''}\\ Pb''\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Le chromate de plomb se prépare par double décomposition au moyen de l'acétate de plomb et du chromate ou du dichromate potassique.

$$\underset{\text{Chromate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}Cr\Theta^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Acétate de plomb.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}\Theta C^2H^3\Theta\\ \Theta C^2H^3\Theta\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Chromate de plomb.}}{\left.\begin{matrix}Cr\Theta^{2''}\\ Pb''\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Acétate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

Le chromate de plomb se rencontre d'ailleurs dans la nature sous la forme d'une substance rouge cristallisée en prismes rhomboïdaux obliques (plomb rouge des minéralogistes).

Le chromate artificiel est d'un beau jaune, on l'utilise en peinture

sous le nom de jaune de chrome; lorsqu'on le chauffe au rouge, il fond et se prend par le refroidissement en une masse rougeâtre.

Lorsqu'au lieu de précipiter le chromate neutre de potasse par l'acétate neutre de plomb, on précipite des liqueurs qui ne sont pas neutres, le précipité a une couleur variable. On peut en outre faire varier les couleurs avec la température à laquelle on opère la précipitation. En général, les chromates de plomb sont d'autant plus chargés en métal, qu'ils sont plus rouges.

Acétate neutre de plomb $Pb''\left\{\begin{matrix} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{matrix}\right. + 3\ aq.$ Lorsqu'on abandonne du plomb à l'action simultanée de l'air et des vapeurs d'acide acétique, il se forme un acétate basique de plomb. Cet acétate dissous dans l'acide acétique en excès, donne une liqueur qui laisse déposer lorsqu'on l'a fait évaporer, de beaux cristaux dont la formule est $Pb''\left\{\begin{matrix} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{matrix}\right. + 3\ aq.$

On peut obtenir le même sel en dissolvant la litharge dans l'acide acétique.

L'acétate neutre de plomb est extrêmement soluble dans l'eau. L'ammoniaque ne le précipite pas parce que cet alcali donne avec les sels plombiques, non de l'hydrate, mais des sous-sels de plomb, et que les sous-acétates de plomb sont solubles.

L'acétate neutre de plomb en solution aqueuse dissout facilement à chaud la litharge. Il se forme, dans ce cas, soit un simple sel bibasique, soit des sels polyplombiques. Tous ces sels soumis à l'action d'un courant d'anhydride carbonique, donnent un précipité de carbonate de plomb, tandis que l'acétate neutre du même métal se régénère.

$$Pb''\left\{\begin{matrix} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{matrix}\right. + PbO + H^2O = 2\left(Pb\left\{\begin{matrix} OC^2H^3O \\ OH \end{matrix}\right.\right)$$

Acétate neutre de plomb.	Oxyde de plomb.	Eau.	Acétate bibasique. de plomb.

$$2\left(Pb''\left\{\begin{matrix} OC^2H^3O \\ OH \end{matrix}\right.\right) + CO^2 = \left.\begin{matrix} CO'' \\ Pb'' \end{matrix}\right\}O^2 + Pb''\left\{\begin{matrix} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{matrix}\right. + H^2O$$

Sous-acétate de plomb bibasique.	Anhydride carbonique.	Carbonate de plomb.	Acétate neutre de plomb.	Eau.

Carbonate neutre de plomb $\left.\begin{matrix} CO'' \\ Pb'' \end{matrix}\right\}O^2$. On trouve du carbo-

nate de plomb naturel en cristaux du quatrième système. Dans les laboratoires, on obtient ce corps sous la forme d'une poudre blanche pulvérulente, en précipitant une dissolution de carbonate de soude par une dissolution d'acétate de plomb.

Le carbonate de plomb (blanc de céruse), étant fort employé dans la peinture, est préparé en grand dans l'industrie. On l'obtient industriellement par deux procédés : l'un ancien, le procédé hollandais, l'autre moderne, découvert par Thénard, le procédé de Clichy.

Dans le procédé hollandais, on enterre dans du fumier en fermentation, à une température de 35° ou 40°, des vases pleins de vinaigre et dans lesquels on suspend des lames de plomb roulées en spirales. Ces vases sont grossièrement fermés par une plaque de plomb.

Les lames de plomb se trouvent ainsi soumises à l'action simultanée de l'air, des vapeurs d'acide acétique et de l'anhydride carbonique qui se produit dans la fermentation du fumier.

Sous l'influence de l'air et du vinaigre, le plomb se recouvre d'abord d'acétate basique, lequel au contact de l'anhydride carbonique, régénère de l'acétate neutre et donne du carbonate de plomb; de temps à autre, on détache la couche de carbonate adhérente aux lames de métal, et on lave ce sel pour le débarrasser de l'acétate qu'il renferme. On le dessèche ensuite et on le pulvérise.

Dans le procédé de Clichy, on dissout assez de litharge dans l'acide acétique pour obtenir l'acétate triplombique.

$$\left.\begin{matrix} Pb'' \left\{ \Theta C^2H^3\Theta \right. \\ Pb'' \left\{ \begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix} \right. \\ Pb'' \left\{ \Theta C^2H^3\Theta \right. \end{matrix}\right\} + 3aq$$

On soumet ensuite la solution de ce sel à l'action d'un courant d'anhydride carbonique, deux molécules d'oxyde de plomb se séparent à l'état de carbonate et l'acétate neutre se régénère.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} Pb'' \left\{ \Theta C^2H^3\Theta \right. \\ Pb'' \left\{ \begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix} \right. \\ Pb'' \left\{ \Theta C^2H^3\Theta \right. \end{matrix}\right\}}_{\text{Acétate triplombique.}} + \underbrace{2C\Theta^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} = \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C\Theta'' \\ Pb'' \end{matrix}\right\} \Theta^2 \right)}_{\text{Carbonate de plomb.}} + \underbrace{Pb'' \left\{ \begin{matrix} \Theta C^2H^3\Theta \\ \Theta C^2H^3\Theta \end{matrix} \right.}_{\text{Acétate neutre de plomb.}}$$

L'acétate neutre régénéré bouilli avec de la litharge fournit une nouvelle quantité d'acétate triplombique, qu'on ramène de nouveau à l'état de carbonate neutre, de manière que sauf les pertes inévitables, la même quantité d'acide acétique sert indéfiniment.

La céruse de Clichy couvre moins bien que celle que l'on prépare par le procédé hollandais, parce qu'elle se compose de parcelles cristallines et transparentes, mais il suffit de la faire bouillir avec un peu de carbonate de potasse pour lui donner la qualité de couvrir tout autant que l'autre.

Jusqu'ici les ouvriers qui fabriquent la céruse ont été exposés à tous les dangers de l'intoxication saturnine (*voir* Caractères des sels de plomb) ; toutefois MM. Pallu et Delaunay ont tellement amélioré les conditions hygiéniques de la fabrique de Portillon, près de Tours, que, dans cet établissement, on n'a plus d'exemple de ces accidents.

Le carbonate de plomb se décompose, sous l'influence de la chaleur, en oxyde de plomb et anhydride carbonique.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^2 = CO^2 + Pb''O$$

Carbonate de plomb. — Anhydride carbonique. — Oxyde de plomb.

Il se dissout dans les acides en dégageant de l'anhydride carbonique, en même temps que de l'eau et un sel de plomb prennent naissance.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right\}O\right) = CO^2 + Pb''\left\{\begin{matrix}OAzO^2\\ OAzO^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Carbonate de plomb. — Acide azotique. — Anhydride carbonique. — Azotate de plomb. — Eau.

L'hydrogène sulfuré le noircit comme tous les autres sels de plomb en formant du sulfure de plomb, ce qui rend la peinture à la céruse altérable. On a conseillé pour rétablir la couleur première de soumettre à l'action de l'eau oxygénée les peintures noircies par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb se change ainsi en sulfate qui est blanc comme la céruse et la couleur redevient ce qu'elle était au début.

Hydrate diplombique $\left.\begin{matrix}Pb''\\ \\ Pb''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\ O\\ OH\end{matrix}\right.\right\}$. On obtient ce corps en précipitant un sel soluble de plomb par la potasse. L'hydrate de plomb est soluble dans $\frac{1}{7000}$ de son poids d'eau, les alcalis en excès le dissolvent facilement. Il est blanc, mais lorsqu'on le chauffe, il perd de l'eau et se transforme en protoxyde anhydre de couleur rougeâtre.

Bioxyde de plomb (anhydride plombique) PbO^2. Le minium ainsi que nous allons le voir peut être considéré comme un plombate de plomb. Lorsqu'on le traite par les acides, il leur abandonne les éléments du protoxyde de plomb, et il reste une poudre

de couleur puce qui, lavée et desséchée, constitue l'anhydride plombique PbO^2.

On peut encore préparer le même corps en faisant agir l'acide hypochloreux sur le protoxyde de plomb en suspension dans l'eau.

Le bioxyde de plomb est un anhydride acide; il se combine aux bases et donne des sels cristallisés. M. Fremy en chauffant ce corps avec de l'hydrate potassique, a obtenu un plombate de potasse cristallisé, auquel il attribue la formule $PbO^2,K^2O + 3$ aq., mais qu'il serait plus rationnel d'écrire $\left.\begin{matrix}Pb^{iv}\\K^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2$ aq., en la rapportant au type de l'acide plombique normal $\left.\begin{matrix}Pb^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$. Chauffé avec un acide, l'anhydride plombique perd de l'oxygène, et se transforme en un sel de plomb, il en résulte qu'un mélange d'anhydride plombique et d'acide sulfurique est un oxydant énergique.

$$\underset{\text{Anhydride plombique.}}{2PbO^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right)} = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Pb^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Minium ou oxyde salin Pb^3O^4. Cet oxyde peut être envisagé comme un sel dérivé de l'acide plombique normal par la substitution de $Pb^{\prime\prime 2}$ à H^4.

$$\underset{\text{Acide plombique.}}{\left.\begin{matrix}Pb^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4} - \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Plomb.}}{2Pb^{\prime\prime}} = \underset{\text{Plombate de plomb. (minium).}}{\left.\begin{matrix}Pb^{iv}\\Pb^{\prime\prime 2}\end{matrix}\right\}O^4}$$

On peut, en effet, préparer le minium en mêlant des dissolutions potassiques d'anhydride plombique et de protoxyde de plomb, le minium se précipite à l'état hydraté.

Dans l'industrie, on obtient le minium par l'action simultanée de l'air et de la chaleur sur le protoxyde; ainsi préparé, il ne présente pas une composition constante.

Le minium est d'un beau rouge, on l'emploie dans la peinture.

Caractères distinctifs des sels de plomb. Les sels de plomb solubles se reconnaissent aux caractères suivants :

1° L'acide chlorhydrique y produit un précipité blanc. Ce précipité est insoluble dans l'ammoniaque, qui n'en altère pas la nuance. Il se dissout dans l'eau bouillante, et se dépose en paillettes cristallines par le refroidissement de la liqueur.

2° L'acide sulfhydrique y détermine la formation d'un précipité noir de sulfure de plomb, insoluble dans le sulfure d'ammonium, et attaquable par l'acide azotique bouillant, qui le transforme partie en azotate soluble, partie en sulfate insoluble.

3° L'acide sulfurique précipite ces sels en blanc. Le précipité se dissout dans le tartrate d'ammoniaque.

4° Les chromates solubles donnent avec les sels de plomb un précipité jaune soluble dans la potasse.

5° Les alcalis fixes y font naître un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Action du plomb sur l'économie animale. Les composés de plomb exercent une action délétère sur l'économie animale. Les personnes qui sont soumises à cette action éprouvent des phénomènes morbides dont l'intensité est variable.

Le premier degré d'intoxication est une entéralgie très-violente (colique des peintres). Le deuxième degré consiste dans l'irradiation de la douleur précédente dans les membres et surtout dans les articulations (arthralgie saturnine) ; au troisième degré il se produit une paralysie des membres, cette paralysie se manifeste d'abord dans les muscles extenseurs de la main.

Enfin, dans certains cas, il survient une véritable folie (encéphalopathie saturnine). Ces derniers cas sont ordinairement mortels.

Dans les cas moins graves, on combat l'intoxication par des évacuants puissants, qui facilitent l'élimination du poison.

M. Gendrin a conseillé aux ouvriers qui travaillent le plomb de boire des limonades sulfuriques et de prendre souvent des bains sulfureux qu'ils feraient suivre d'un bain savonneux. Ce traitement préventif a pour but d'empêcher soit l'absorption du plomb qui passe dans l'estomac, soit l'absorption du plomb qui se dépose sur la peau. Toutefois il paraît que la limonade sulfurique produit les plus mauvais effets. En rendant le plomb insoluble elle le fixe pour ainsi dire dans les intestins d'où il ne s'élimine plus et où, à la longue, il finit par être absorbé.

Lorsque les accidents de colique saturnine sont déclarés, le mieux est de les traiter par les évacuants et la limonade nitrique.

PLATINE Pt

Poids atomique = 197   Poids moléculaire inconnu.

Jusqu'à ces dernières années, le traitement métallurgique du platine se faisait par voie humide. On débarrassait mécaniquement le minerai de la terre qu'il pouvait contenir, puis on l'attaquait par l'eau régale, qui dissolvait le platine et un peu d'iridium. La liqueur était ensuite décantée, évaporée presque à siccité et précipitée par une solution concentrée de chlorure d'ammonium. Le précipité de chlorure double d'ammonium et de platine ainsi produit était lavé avec de l'eau alcoolisée, puis calciné. Il restait une masse spongieuse de platine (éponge de platine). Celle-ci était réduite en poudre avec les mains, et l'on en faisait une pâte avec l'eau. Cette pâte, tassée dans un cylindre de fer, donnait une masse métallique d'une certaine consistance; on n'avait plus qu'à chauffer au rouge cette dernière et à l'agréger en la battant au marteau à cette température élevée.

En 1861, M. Deville a publié un travail d'une grande importance sur la métallurgie du platine. Il substitue la méthode par voie sèche à la méthode par voie humide.

100 parties du minerai débarrassé mécaniquement de ses impuretés, sont fondues avec un poids égal de galène (sulfure de plomb); le fer que le minerai renferme s'empare du soufre de la galène et le platine s'allie au plomb devenu libre.

On ajoute ensuite à la masse fondue 50 parties de plomb; et l'on chauffe en agitant jusqu'à ce qu'on ne sente plus de grains résistants, ce qui indique que l'attaque est complète; la température, durant cette opération, doit atteindre au moins le point de fusion de l'or et peut s'élever au delà sans inconvénient.

Quand on en est arrivé là de l'opération, on insuffle de l'air dans le creuset, le soufre passe à l'état d'anhydride sulfureux qui se dégage, une portion de la galène passe à l'état de plomb, qui s'unit à l'alliage platinifère, en même temps le fer et le cuivre qui étaient à l'état de sulfure viennent former des crasses d'oxydes à la surface du bain.

Lorsqu'il ne se dégage plus d'anhydride sulfureux, on ajoute au

mélange 2 parties de bioxyde de manganèse et 10 parties environ de verre, il se forme une scorie fusible contenant le manganèse, le fer, le cuivre et le verre, et une masse métallique. On laisse refroidir, on casse le creuset et l'on en retire l'alliage de platine et de plomb qui se détache très-bien de la scorie.

On place ensuite cet alliage dans un vase poreux fait en cendres d'os (coupelle) posé lui-même au-dessus d'un creuset plein de coke et percé à sa partie inférieure; on chauffe creuset et coupelle au contact de l'air dans un fourneau spécial (fourneau de coupelle), le plomb s'oxyde et passe à l'état de litharge. Celle-ci fond, filtre à travers les pores de la coupelle et vient tomber sur le coke : là, elle se réduit et il reste du plomb métallique qui s'écoule par l'ouverture inférieure du creuset. Cette opération porte le nom de coupellation, elle donne du platine sous la forme de choux-fleurs. Ce platine renferme encore quelques centièmes de plomb, un peu d'osmium, de l'iridium et du rhodium. On le place dans un petit four en chaux, on le fond à l'aide du chalumeau à gaz tonnants (hydrogène et oxygène), et on le maintient fondu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni vapeur de plomb, ni odeur d'osmium; il ne reste plus alors qu'à couler le métal.

Le platine obtenu de la sorte renferme de l'iridium et même du rhodium, mais cet alliage est supérieur au platine pur pour les divers usages industriels.

On peut, dans ce traitement, opérer sur 10 kilogrammes environ de minerai.

Si l'on veut avoir du platine parfaitement pur, il faut dissoudre le platine du commerce dans l'eau régale et y ajouter de la chaux à l'abri de la lumière; l'iridium se précipite à l'état d'oxyde, on filtre et l'on précipite le platine de la liqueur filtrée à l'aide du chlorure d'ammonium. On lave le précipité et on le calcine. Il reste du platine spongieux que l'on peut employer dans cet état pour préparer les divers composés platiniques.

On peut encore obtenir le platine sous la forme d'une poudre noire (noir de platine), en chauffant une solution alcoolique de potasse avec du bichlorure de platine jusqu'à cessation d'effervescence. La poussière noire qui se dépose doit être lavée à l'alcool, à l'acide chlorhydrique, à la potasse et finalement à l'eau.

Le platine agrégé est d'un blanc assez éclatant, qui n'atteint pourtant pas la blancheur de l'argent. Il occupe le troisième rang pour

la ductilité et le cinquième pour la malléabilité. Un fil de platine de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 124 kilogrammes.

Le platine est plus dur que l'argent, mais il l'est moins que le cuivre et le fer; l'iridium augmente sa dureté; sa densité est de 21,47 lorsqu'il a été forgé, et seulement de 21,15 lorsqu'il a été fondu. On le rencontre dans la nature cristallisé en hexaèdres, il est isomorphe par plusieurs de ses composés avec l'iridium et l'osmium.

Le platine résiste à l'action des plus violents feux de forge, mais on le fond très-facilement à l'aide du chalumeau à gaz tonnants; au rouge, il se soude à lui-même comme le fer.

Le platine ne s'oxyde à aucune température. L'acide azotique ne l'attaque pas, à moins qu'il ne soit allié avec de l'argent; l'eau régale le dissout en le faisant passer à l'état de chlorure.

La potasse et la lithine déterminent l'oxydation du platine, il se forme un platinate alcalin fusible. Cette oxydation est surtout rapide en présence de l'azotate de potasse. La soude la détermine moins facilement que les deux autres alcalis.

Le bisulfate de potasse attaque également le platine à chaud. Le platine n'est attaqué ni par le brome, ni par l'iode; le chlore s'y combine lentement. Le phosphore et l'arsenic s'y combinent à chaud en donnant naissance à un phosphure et à un arséniure fusibles; lorsqu'on chauffe dans un creuset de platine une matière organique phosphorée, le creuset est rapidement percé par le phosphore devenu libre.

Le soufre peut aussi se combiner avec le platine à l'aide de la chaleur si le métal est à l'état de mousse.

En présence du charbon, la silice transforme le platine en un siliciure fusible, aussi ne doit-on jamais chauffer directement un creuset de ce métal dans un feu de charbon, sinon la silice que le charbon renferme détruit le creuset.

Le platine très-divisé s'unit au mercure; on peut obtenir un amalgame de ce métal en réduisant un composé platinique par l'électricité en présence du mercure.

Le platine jouit de la propriété de déterminer des actions catalytiques même lorsqu'il est laminé, mais c'est surtout dans la mousse et le noir de platine que cette propriété se manifeste avec une grande intensité. Nous avons déjà vu comment la mousse de platine détermine l'inflammation de l'hydrogène, nous verrons en chimie orga-

nique comment le noir de platine sert à oxyder une foule de substances...

Le platine est tétratomique, il forme deux séries de composés; dans les uns, il n'intervient qu'avec une valeur de substitution égale à deux; dans les autres, il a sa capacité de saturation maxima. Ainsi il existe :

Un protochlorure de platine.	$PtCl^2$
Un bichlorure.	$PtCl^4$
Un bibromure.	$PtBr^4$
Un proto-iodure.	PtI^2
Un biiodure.	PtI^4

Le perchlorure et le perbromure de platine peuvent s'unir aux chlorures, bromures et iodures alcalins en donnant des chlorures doubles dont la formule est :

$$PtCl^4,\ 2MCl.$$

Le bichlorure de platine s'obtient en dissolvant le métal dans l'eau régale et évaporant pour chasser l'excès d'acide.

Le bichlorure de platine se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond lorsqu'on le chauffe; si on le chauffe plus fort il se décompose en chlore et protochlorure d'abord, en chlore et platine ensuite. Les sels doubles qu'il forme avec les chlorures alcalins sont presque insolubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Au rouge, ils se décomposent en chlorure alcalin, platine et chlore. Le chlorure double de platine et d'ammonium laisse un résidu de platine seul, à cause de la volatilité du chlorure ammonique.

Il existe également deux sulfures de platine, un protosulfure PtS, et un bisulfure PtS^2. On les obtient par double décomposition, en faisant agir l'acide sulfhydrique sur les chlorures correspondants :

$$\underset{\text{Perchlorure de platine.}}{PtCl^4} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Bisulfure. de platine.}}{PtS^2}$$

Ces sulfures se dissolvent dans les sulfures alcalins, et font par suite fonction d'anhydro-sulfides acides.

Enfin, on connaît deux oxydes de platine correspondants aux deux sulfures; le protoxyde PtO et le bioxyde PtO^2. Le premier s'obtient par l'action de la potasse sur le protochlorure et le deuxième par l'action du même alcali sur le bichlorure; seulement ces oxydes

étant solubles dans les alcalis, on doit ensuite précipiter la solution par un acide. A chacun de ces deux oxydes répond un hydrate; celui qui répond au protoxyde (hydrate au minimum) n'a point été analysé, sa formule probable est $\left.\begin{matrix}Pt''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$; quant à l'hydrate au maximum, qui répond au bioxyde, sa formule est $\left.\begin{matrix}Pt^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$.

L'hydrogène typique de ces hydrates peut être remplacé, soit par des radicaux acides, il se forme alors des sels de platine ; soit par des métaux alcalins, il se forme alors des platinates. Ces hydrates sont donc aussi bien des acides que des bases, et leurs anhydrides doivent être considérés comme des oxydes indifférents.

Réactions des sels de platine. Les sels de platine se reconnaissent aux caractères suivants :

1° L'acide chlorhydrique ne les précipite pas.

2° L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité soluble dans les sulfures alcalins, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique employés séparément, et soluble dans l'eau régale.

3° Dans les liqueurs qui ne sont pas trop étendues, le chlorure d'ammonium et le chlorure de potassium font naître des précipités jaunes; même avec les liqueurs étendues le précipité se forme si l'on a soin d'ajouter un peu d'alcool.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX TÉTRATOMIQUES.

Nous avons vu que cette famille contient tous les corps dont l'atomicité est un peu douteuse. On peut, en effet, poser les questions que voici :

1° Pourquoi ne pas faire le fer, l'aluminium, le manganèse, le nickel, le cobalt et le chrome hexatomiques, en s'appuyant sur l'existence du fluorure de chrome, $\text{Cr}Fl^6$?

2° Pourquoi ne pas suivre à l'égard du zinc, du cadmium, du magnésium, du calcium, du strontium, du barium, du cuivre, du mercure, etc., le même raisonnement qu'à l'égard du nickel et ne pas envisager leur atomicité réelle comme égale à 4, leur atomicité apparente étant seulement 2 ? Ne pourrait-on faire valoir en faveur de cette opinion l'isomorphisme de leurs composés avec ceux du nickel, du cobalt, du fer au minimum, etc. ?

3° Pourquoi ne pas considérer le platine et le palladium comme ayant une atomicité réelle égale à 6, en se basant sur les analogies incontestables du platine et du palladium, et sur l'isomorphisme des composés du platine avec ceux de l'iridium? Je répondrai successivement à ces trois questions.

1° Je ne tiens pas compte du fluorure de chrome $CrFl^6$, parce que sa formule ne me paraît pas sûrement établie.

2° Je ne puis considérer le magnésium, le zinc, etc., comme tétratomiques. En effet, le mercure ne faisant pas partie de la série magnésienne, on ne peut rien invoquer pour porter à 4 son atomicité. Mais le cuivre a des analogies telles avec le mercure, qu'on ne peut se refuser à accorder à ces deux métaux une atomicité égale; et l'isomorphisme des autres métaux magnésiens avec le cuivre nous entraîne à faire ces métaux diatomiques, tout comme leur isomorphisme avec le fer et le nickel nous entraîne à les considérer comme tétratomiques. Il est possible qu'on doive rapprocher quelques-uns d'entre eux du nickel plutôt que du cuivre; mais nous n'avons aucune donnée pour le savoir, et, dès lors, nous sommes obligés de nous en tenir à l'atomicité apparente.

Du reste, l'isomorphisme de deux composés donnés ne permet pas de conclure à l'existence présumable de composés d'un ordre supérieur à ceux que l'on reconnaît isomorphes. Ainsi, il ne serait point exact de dire : les sels de zinc sont isomorphes avec les sels de fer au minimum; or, il existe des sels de fer au maximum, donc il doit exister des sels de zinc au maximum, ou, tout au moins, si ces sels sont instables, l'atomicité du zinc est 4, comme celle du fer.

M. Marignac a montré, en effet, que deux corps sont isomorphes lorsqu'ils renferment le même nombre d'atomes simples semblablement rangés; quelle que soit l'atomicité de ces derniers. Ainsi, il a fait voir que deux composés qui renferment le même nombre d'atomes sont isomorphes, bien que l'un contienne du fluor au lieu d'oxygène.

Dès lors, on conçoit très-bien que le sulfate de fer au minimum $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Fe''\end{matrix}\right\}O^2 + 7$ aq. et le sulfate de zinc $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Zn''\end{matrix}\right\}O^2 + 7$ aq. soient isomorphes, puisqu'ils renferment le même nombre d'atomes simples, sans qu'on soit obligé d'admettre pour le zinc la même atomicité que pour le fer.

3° Les considérations qui précèdent sur l'isomorphisme répondent

également à la question relative à l'atomicité du platine. Certains composés de ce métal peuvent être isomorphes avec des composés au même degré formés par l'iridium, sans que l'atomicité du platine soit égale à 6. Néanmoins, je ne serais pas étonné si l'on découvrait un jour de nouveaux faits qui nous obligeassent à admettre l'hexatomicité du platine.

CINQUIÈME FAMILLE (MÉTAUX PENTATOMIQUES).

Jusqu'ici elle ne contient aucun métal.

SIXIÈME FAMILLE (MÉTAUX HEXATOMIQUES).

Nous avons vu que dans cette famille viennent se ranger le molybdène, le tungstène, l'iridium, le rhodium et le ruthénium. Aucun de ces métaux ne présente un intérêt suffisant pour que nous en fassions l'étude détaillée.

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES.

Préparation. 1° Lorsque le corps que l'on veut oxyder jouit de la propriété de se combiner directement à l'oxygène atmosphérique, comme cela a lieu avec le soufre, le phosphore, le zinc, le fer, le potassium, etc., on prépare l'oxyde par combustion directe du corps à l'air.

2° Quand le corps que l'on veut oxyder ne se combine pas directement à l'oxygène, on le chauffe en présence d'agents oxydants, tels que l'acide azotique; il se produit alors, soit un hydrate, si l'oxyde que l'on veut préparer est un anhydride acide, comme l'oxyde d'étain; soit un azotate, si cet acide est un anhydride basique, comme la plupart des oxydes métalliques. En calcinant, soit l'hydrate, soit l'azotate, on obtient l'oxyde anhydre.

3° On soumet à la calcination le carbonate du métal dont on veut avoir l'oxyde : il se dégage de l'anhydride carbonique et l'oxyde reste

comme résidu. Les carbonates alcalins et ceux de barium et de strontium sont les seuls indécomposables par la chaleur.

4° On précipite un chlorure ou tout autre sel soluble par une base alcaline. Il se forme, soit un précipité d'oxyde, comme cela a lieu avec les sels d'argent : il suffit alors de le recueillir et de le laver ; soit un précipité d'hydrate, que l'on doit laver et calciner afin de le ramener à l'état d'oxyde anhydre.

5° On chauffe un peroxyde dans un courant de gaz hydrogène pour le ramener à un état d'oxydation inférieur. On prépare de cette manière le protoxyde de manganèse à l'aide du peroxyde.

6° On obtient certains peroxydes par l'action de l'eau oxygénée sur les protoxydes.

Classification. On a rangé les oxydes en cinq classes :

1° Dans la première se rangent les *oxydes basiques*, ou mieux, selon l'expression actuelle, les *anhydrides basiques*.

2° Dans la deuxième sont classés les *oxydes acides*, ou mieux les *anhydrides acides*.

3° La troisième renferme les oxydes qui fonctionnent, tantôt comme anhydrides acides, tantôt comme anhydrides basiques ; on les nomme *oxydes indifférents*.

4° La quatrième classe contient des oxydes que l'on peut considérer comme de véritables sels, dans lesquels une partie du métal paraît substituée à l'hydrogène d'un hydrate du même corps faisant fonction d'acide ; tel est l'oxyde magnétique de fer Fe^3O^4, que l'on peut envisager comme résultant de la substitution de 1 atome de fer à 2 d'hydrogène dans l'hydrate $\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$. Ces oxydes ont reçu le nom d'*oxydes salins*.

5° Dans la cinquième classe, les chimistes placent des oxydes qui ne sont ni des anhydrides basiques ni des anhydrides acides, mais qui peuvent se transformer en anhydrides basiques par la perte d'une portion de leur oxygène, et quelquefois en anhydrides acides, par l'addition d'une nouvelle quantité d'oxygène : ce sont les *oxydes singuliers*.

A ces cinq classes, on devrait en ajouter une sixième, qui contiendrait tous les oxydes qui ne se rangent dans aucune des précédentes. De ce nombre seraient : l'oxyde de carbone, le protoxyde et le bioxyde d'azote, etc.

Action des divers agents sur les oxydes. 1° ACTION DE LA

CHALEUR. — A l'exception des oxydes de platine, de rhodium, d'iridium, de palladium, de ruthénium et de mercure, qui sont décomposables par la chaleur seule, les protoxydes métalliques résistent aux températures les plus élevées que nous puissions produire. Les oxydes plus élevés sont souvent ramenés à un degré d'oxydation inférieur.

Parmi les oxydes des métalloïdes, les uns résistent à l'action de la chaleur, les autres sont décomposés. L'eau se décompose sous l'influence de la chaleur seule à 2500°.

2° ACTION DE LA LUMIÈRE. — Certains oxydes fixés sur les tissus se modifient sous l'influence de la lumière, sans que l'on puisse bien déterminer en quoi consiste la modification qu'ils éprouvent.

3° ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ. — Le courant électrique décompose les oxydes lorsqu'il est suffisamment puissant. Tantôt les produits de la décomposition sont les deux éléments de l'oxyde, comme on en a un exemple dans l'électrolyse de l'eau, tantôt ces produits sont de l'oxygène et un oxyde moins oxygéné que le premier; ce second mode de décomposition se présente, par exemple, avec l'anhydride carbonique, qui se transforme en oxyde de carbone et oxygène.

Les oxydes métalliques étant la plupart insolubles dans l'eau, et ceux qui s'y dissolvent passant à l'état d'hydrates, l'action de l'électricité sur ces corps n'a pu être tentée jusqu'ici. On le pourrait peut-être pour ceux d'entre eux qui sont fusibles, en les maintenant à l'état de fusion pendant le passage du courant. Il n'est, du reste, pas douteux que l'électricité ne les décomposât, puisqu'elle décompose les hydrates des plus stables d'entre eux.

4° ACTION DE L'OXYGÈNE. — L'oxygène, ou est sans action sur les oxydes, ou les fait passer à un état d'oxydation supérieur. On a un exemple de ce dernier mode d'action dans la transformation du protoxyde de barium en bioxyde du même métal, et dans la combustion de l'oxyde de carbone.

5° ACTION DE L'HYDROGÈNE. — L'hydrogène est absolument sans action sur les protoxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux. Sous l'influence d'une douce chaleur, il réduit au contraire les protoxydes de la plupart des autres métaux, en mettant le métal en liberté. Le protoxyde de manganèse résiste néanmoins très-bien à son action.

En agissant sur les peroxydes des métaux dont les protoxydes lui résistent, l'hydrogène ramène ces corps au minimum d'oxydation.

C'est ainsi qu'à l'aide d'un courant d'hydrogène, on transforme le bioxyde de manganèse en protoxyde.

Certains oxydes très-oxygénés, comme le sésquioxyde de chrome, résistent cependant à l'action de l'hydrogène.

6° Action du carbone. — Le carbone a une action réductrice plus puissante encore que celle de l'hydrogène; il s'empare de l'oxygène des oxydes pour former, soit de l'anhydride carbonique, soit de l'oxyde de carbone, et le radical de ces oxydes reste soit à l'état de liberté, soit à un état d'oxydation inférieur.

7° Action du chlore. — Le chlore a peu d'action sur les oxydes mètalloïdiques, tout au plus se combine-t-il avec quelques-uns d'entre eux qui ne sont pas saturés. Il peut aussi, en agissant sur ces derniers en présence de l'eau, les faire passer à un état supérieur d'oxydation.

Sur les oxydes métalliques le chlore agit différemment, selon que l'action se fait ou non en présence de l'humidité.

A sec, le chlore déplace l'oxygène et il se fait un chlorure :

$$\underset{\text{Oxyde de calcium.}}{2\text{CaO}} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\begin{matrix}\text{Cl}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{2\text{CaCl}^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\Big\}}$$

En présence de l'eau plusieurs cas peuvent se présenter : tantôt il se fait un mélange de chlorure et de chlorate,

$$\underset{\text{Oxyde de potassium hydraté.}}{6\left(\begin{matrix}\text{K}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\text{O}\right)} + \underset{\text{Chlore.}}{3\left(\begin{matrix}\text{Cl}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Chlorate de potasse.}}{\begin{matrix}\text{ClO}^2\\\text{K}\end{matrix}\Big\}\text{O}} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\text{O}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{5\left(\begin{matrix}\text{K}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\}\right)}$$

tantôt un mélange de chlorure et d'hypochlorite :

$$\underset{\text{Oxyde de potassium hydraté.}}{2\left(\begin{matrix}\text{K}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\text{O}\right)} + \underset{\text{Chlore.}}{\begin{matrix}\text{Cl}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Hypochlorite de potasse.}}{\begin{matrix}\text{Cl}\\\text{K}\end{matrix}\Big\}\text{O}} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\text{O}} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\begin{matrix}\text{K}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\}}$$

tantôt enfin, le chlore s'ajoute purement et simplement à l'oxyde en formant un composé instable que tous les acides détruisent en mettant le chlore en liberté :

$$\underset{\text{Oxyde de calcium.}}{\text{CaO}} + \underset{\text{Chlore.}}{\begin{matrix}\text{Cl}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Chlorure de chaux (chlorure de calcyle).}}{\text{CaOCl}^2}$$

L'action du brome et de l'iode est tout à fait semblable à celle du chlore.

8° Action du soufre. — Les oxydes métalloïdiques renferment, soit un radical moins oxydable, soit un radical plus oxydable que le soufre. Dans le premier cas, le soufre s'empare de la totalité ou tout au moins d'une portion de l'oxygène de l'oxyde et ce dernier se trouve réduit. Dans le second cas, le soufre ne produit aucune réaction.

Lorsqu'on fait réagir le soufre sur les oxydes basiques, l'affinité du soufre pour le métal détermine la décomposition d'une portion de l'oxyde et il se forme un sulfure métallique. Une seconde partie du soufre s'unit à l'oxygène que l'oxyde a perdu. Il se produit ainsi une certaine quantité d'un anhydride acide, lequel, en réagissant sur une portion de l'anhydride basique non décomposé, fournit un sel oxygéné du soufre. Lorsqu'on opère par voie sèche et sous l'influence de la chaleur, si les sels oxygénés du soufre qui tendent à prendre naissance sont stables, ils se forment effectivement; s'ils sont instables, tout l'oxygène s'élimine à l'état d'anhydride sulfureux et la totalité du métal reste à l'état de sulfure. Enfin, si le sulfure métallique lui-même est instable à la température où la réaction a lieu, il se produit seulement de l'anhydride sulfureux et du métal libre. Ces trois sortes de réaction sont exprimées par les équations suivantes :

1° $$4BaO + 2\left(\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\Big) = 3BaS + SBaO^4$$
Baryte. Soufre. Sulfure de barium. Sulfate de baryte.

2° $$2CuO + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\} = Cu^2S + SO^2$$
Oxyde de cuivre. Soufre. Sous-sulfure de cuivre. Anhydride sulfureux.

3° $$2PtO^2 + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\} = 2Pt + 2SO^2$$
Bioxyde de platine. Soufre. Platine. Anhydride sulfureux.

Par voie humide il se fait un sulfure et un sel oxygéné du soufre comme dans la première réaction dont nous avons parlé, seulement au lieu d'un sulfate c'est ici un hyposulfite qui prend naissance :

$$3\left(\begin{matrix}Ba''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 2\left(\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}\right) = 2Ba''S + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + S^2BaO^3$$
Oxyde hydraté de barium. Soufre. Sulfure de barium. Eau. Hyposulfite de barium.

Le sélénium et le tellure présentent un parallélisme complet avec le soufre dans leurs réactions sur les oxydes.

9° Action du phosphore. — L'action du phosphore est analogue à celle du soufre. Le phosphore s'empare de l'oxygène des oxydes métalloïdiques instables et ne réagit pas sur ceux qui présentent une certaine stabilité. Il décompose les oxydes métalliques avec formation d'un phosphure et d'un sel oxygéné. Lorsqu'on opère par voie sèche ce sel oxygéné est toujours un phosphate; par voie humide, il se produit un hypophosphite et il se dégage de l'hydrogène phosphoré. On n'observe plus ici la formation d'un phosphure, parce que ces composés sont décomposables par l'eau.

A l'exception de l'azote, qui n'a aucune action sur les oxydes, les congénères du phosphore paraissent agir à la manière du phosphore lui-même.

10° Action des métaux. — Les oxydes métalliques sont décomposés par les métaux plus électropositifs que ceux qu'ils renferment : il se produit alors un simple déplacement :

$$\underset{\text{Oxyde métallique.}}{M\Theta} + \underset{\text{Métal. plus positif.}}{M'} = \underset{\text{Oxyde du métal plus positif.}}{M'\Theta} + \underset{\text{Métal moins positif.}}{M}$$

Les oxydes métalloïdiques sont décomposés d'une manière analogue par les métaux, seulement l'oxyde métallique formé s'unit à une portion restée intacte de l'oxyde négatif, et il se produit un sel oxygéné du métal.

11° Action de l'eau. — Directement ou indirectement, la plupart des oxydes sont susceptibles d'entrer en combinaison directe avec l'eau ou de donner lieu à un phénomène de double décomposition. Il se produit alors des corps qui ont reçu le nom d'hydrate. Ces hydrates représentent une molécule d'eau ou plusieurs molécules d'eau condensées en une seule et dans lesquelles une partie de l'hydrogène est remplacée par un autre radical. Dans les oxydes anhydres, au contraire, l'hydrogène est remplacé en totalité :

$$\underset{\text{Hydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \underset{\text{Oxyde anhydre de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta}$$

$$\underset{\text{Hydrate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} \qquad \underset{\text{Oxyde anhydre de calcium.}}{Ca''\Theta}$$

Certains oxydes singuliers, dont les protoxydes peuvent donner,

sous l'influence de l'eau, des hydrates très-stables, sont décomposés par ce liquide et ramenés au minimum d'oxydation. Tel est le cas des peroxydes de potassium et de sodium.

Enfin, certains oxydes non saturés peuvent décomposer l'eau en s'emparant de son oxygène.

A l'exception des oxydes alcalins et alcalino-terreux, tous les oxydes sont insolubles dans l'eau.

12° Action des bases. — Les bases n'agissent pas sur les anhydrides basiques; avec les anhydrides acides elles donnent naissance à un sel, et mettent de l'eau en liberté :

$$2\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} \Theta\right) + 2S\Theta^3 = SK^2O^4 + 2H^2O$$

Hydrate de potassium. — Anhydride sulfurique. — Sulfate potassique. — Eau.

13° Action des acides. — Les acides sont sans action sur les anhydrides acides. En présence des anhydrides basiques, ils donnent des sels et mettent de l'eau en liberté :

$$2\left(\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\Big\} \Theta\right) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} \Theta = 2\left(\begin{matrix}Az\Theta^2\\K\end{matrix}\Big\} \Theta\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} \Theta$$

Acide azotique. — Oxyde anhydre de potassium. — Azotate de potasse. — Eau.

Les divers genres salins résultant de l'action des anhydrides acides sur l'eau ou sur les bases méritent d'être étudiés séparément.

Azotates. Les azotates s'obtiennent en dissolvant les oxydes ou les carbonates métalliques dans l'acide azotique. Tous se décomposent par la chaleur en laissant pour résidu soit un oxyde métallique; soit du métal à l'état de liberté, si l'oxyde est instable à chaud. Les azotates alcalins laissent un résidu d'azotite lorsqu'on les calcine modérément. Tous les azotates neutres sont solubles dans l'eau.

Les azotates déflagrent sur les charbons ardents.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils dégagent des vapeurs qui ont l'odeur de l'acide azotique ; ajoute-t-on du cuivre au mélange, il se produit du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, se transforme en vapeurs rouges d'hypoazotide.

Si l'on mêle un azotate en dissolution avec une dissolution de protosulfate de fer additionnée de beaucoup d'acide sulfurique, il se produit une coloration qui varie du rose au brun, selon la concentration de l'azotate.

Le sous-acétate de plomb en solution aqueuse donne, avec les azo-

tates solubles, un précipité blanc très-peu soluble dans l'eau de sous-azotate de plomb répondant à la formule $\left.\begin{matrix}Pb'' \\ (AzO^2) \\ H\end{matrix}\right\} O^2$.

Azotites. On obtient les azotites en chauffant modérément les azotates.

On ignore si les azotites donnent avec le sous-acétate de plomb un précipité de sous-azotite de plomb comme le font les azotates.

Ces sels jouissent comme les azotates, de la propriété de déflagrer sur les charbons ardents.

Avec l'acide sulfurique, ils donnent lieu à un développement de vapeurs rutilantes, sans que l'on soit obligé d'ajouter du cuivre au mélange.

Chauffés avec une solution de sel ammoniac, ils donnent un dégagement d'azote. Cet azote provient de la décomposition de l'azotite d'ammonium qui se forme d'abord

Les azotites neutres sont tous solubles dans l'eau.

Phosphates. A l'exception des phosphates alcalins, tous les phosphates neutres sont insolubles. Les phosphates acides se dissolvent au contraire avec facilité.

La dissolution des phosphates donne avec l'azotate de baryte un précipité blanc soluble dans l'eau acidulée par de l'acide azotique ou chlorhydrique.

Les sels de plomb y produisent un précipité blanc de phosphate de plomb.

L'azotate d'argent y détermine un précipité jaune clair, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique étendu.

Les sels de cuivre y forment un précipité bleu sale.

Les phosphates donnent un précipité grenu avec les sels doubles ammoniaco-magnésiens solubles.

Lorsqu'on chauffe un phosphate avec une solution de molybdate d'ammoniaque additionnée d'acide azotique, il se dépose un précipité jaune d'acide phospho-molybdique. Cette réaction est fort sensible.

Phosphites. On obtient les phosphites solubles en saturant l'acide phosphoreux par les bases et les autres phosphites par double décomposition.

Les phosphites alcalins sont seuls solubles dans l'eau. La solution des phosphites réduit certains oxydes métalliques, surtout en présence

de l'acide chlorhydrique. Le protoxyde rouge de mercure, par exemple, est ramené à l'état métallique. Les phosphites dégagent de l'hydrogène phosphoré par la calcination et se transforment en phosphates.

L'acide azotique et le chlore déterminent la même transformation. Chauffés avec une solution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique, les phosphites produisent une coloration bleue résultant de la réduction de l'acide molybdique.

Hypophosphites. On peut obtenir les hypophosphites en faisant chauffer du phosphore avec une base puissante en présence de l'eau.

Les hypophosphites se décomposent tous par la chaleur, en laissant un résidu de phosphate. L'acide azotique et le chlore produisent la même transformation.

Les hypophosphites réduisent aussi les sels de palladium, en déterminant un dépôt de palladium métallique.

La même réaction a lieu avec les sels d'argent. La liqueur dont s'est séparé le métal contient un phosphate en dissolution.

Arséniates. Les arséniates alcalins sont seuls solubles dans l'eau. Les sels de baryte donnent, avec les arséniates solubles, un précipité blanc d'arséniate de baryte, soluble dans l'eau acidulée et dans la solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré transforme les arséniates en sulfo-arséniates. En saturant ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité jaune de sulfure d'arsenic, soluble dans les sulfures alcalins et l'ammoniaque. Avec l'acide arsénique libre, l'acide sulfhydrique donne directement ce précipité, mais il est long à se former.

L'azotate d'argent donne, avec les arséniates solubles, un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.

Les sels de cuivre y déterminent la formation d'un précipité bleu sale.

Introduits dans l'appareil de Marsh, les arséniates donnent naissance à de l'hydrogène arsénié, par la combustion duquel on peut recueillir des taches d'arsenic.

Arsénites. Les arsénites alcalins sont seuls solubles dans l'eau. La solution des arsénites, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, donne, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune de trisulfure d'arsenic insoluble dans les acides et soluble dans les sulfures alcalins et l'ammoniaque.

Les sels de baryte produisent, dans la dissolution des arsénites, un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique et le chlorure d'ammonium.

Les sels de cuivre donnent, avec les arsénites, un précipité d'arsénite de cuivre d'un beau vert.

L'azotate d'argent y fait naître un précipité jaune clair d'arsénite d'argent.

Introduits dans l'appareil de Marsh, les arsénites donnent lieu à la même réaction que les arséniates.

Sulfates. On obtient les sulfates solubles en saturant l'acide sulfurique par les bases, et les sulfates insolubles par double décomposition.

Tous les sulfates neutres sont solubles à l'exception de ceux de baryte, de strontiane et de plomb, qui sont tout à fait insolubles, et du sulfate de chaux, qui exige 500 parties d'eau environ pour se dissoudre.

Les sulfates en dissolution dans l'eau donnent un précipité blanc avec les sels de chaux, de baryte, de strontiane et de plomb; si les dissolutions étaient très-étendues, les sels de chaux ne seraient pas précipités.

Chauffés avec du charbon, les sulfates se transforment en sulfures et acquièrent, par conséquent, la propriété de répandre l'odeur de l'acide sulfhydrique, sous l'influence des acides.

Quelques sulfates se décomposent par l'ébullition et laissent un sous-sulfate insoluble dans l'eau. Le sulfate de mercure est de ce nombre.

Sulfites. Les sulfites solubles peuvent être préparés en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans de l'eau tenant une base en solution ou en suspension. Les autres sulfites s'obtiennent par double décomposition.

Les sulfites solubles et la dissolution d'anhydride sulfureux donnent, en présence des sels de baryte, un précipité blanc, soluble dans une liqueur acide; cette dissolution, exposée à l'action du chlore, laisse déposer du sulfate de baryte.

Lorsqu'on chauffe un sulfite avec un acide relativement fixe et dénué d'action oxydante, il se dégage de l'anhydride sulfureux. On peut facilement reconnaître ce corps à son odeur et à la propriété qu'il a de bleuir un papier enduit d'empois d'amidon et mouillé avec une solution d'acide iodique.

Les sulfites solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un abondant précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

Hyposulfates (dithionates). On prépare les divers hyposulfates en précipitant l'hyposulfate de baryte par les sulfates solubles.

Les hyposulfates ne sont oxydés à froid ni par le chlore, ni par le bioxyde de manganèse; à l'ébullition, cet oxyde les fait passer à l'état de sulfates.

Lorsqu'on calcine un hyposulfate, il se dégage de l'anhydride sulfureux et il reste un sulfate pour résidu.

Hyposulfites. On obtient les hyposulfites en faisant bouillir les sulfites avec une quantité de soufre égale à celle qu'ils contiennent déjà.

Une dissolution d'un sel d'argent versée dans celle d'un hyposulfite y produit un précipité blanc, qui devient noir en se changeant en sulfure. Cette transformation est très-rapide à chaud.

Les hyposulfites traités par un acide énergique donnent lieu à un dégagement d'anhydride sulfureux et à un dépôt de soufre.

Les hyposulfites dissolvent avec facilité le chlorure, le bromure, l'iodure et le cyanure d'argent.

Chlorates. Les chlorates sont tous solubles dans l'eau; ils déflagrent vivement lorsqu'on les projette sur des charbons ardents.

Mêlés avec des corps combustibles, comme le soufre ou le charbon, les chlorates détonent par la combustion.

Les chlorates alcalins, soumis à l'influence de la chaleur, perdent de l'oxygène et laissent un résidu de chlorure; les autres perdent à la fois du chlore et de l'oxygène, et laissent un oxychlorure pour résidu.

Traités par l'acide sulfurique, les chlorates donnent naissance à un gaz jaune fort détonant, improprement connu sous le nom d'acide hypochlorique.

Perchlorates. On obtient les divers perchlorates en dissolvant les bases dans l'acide perchlorique.

Le perchlorate de potasse étant très-peu soluble à froid, il se fait un précipité cristallin toutes les fois qu'on mêle une solution d'un sel de potasse avec de l'acide perchlorique.

L'anhydride sulfureux et l'acide sulfhydrique sont sans action sur l'acide perchlorique et les perchlorates.

Fortement calcinés, les perchlorates perdent leur oxygène et laissent un chlorure pour résidu.

Hypochlorites. Les hypochlorites et l'anhydride hypochloreux ont la propriété de décolorer les substances organiques, mais ils la perdent quand on les mêle avec une dissolution d'anhydride arsénieux dans l'acide azotique.

L'anhydride carbonique en excès dégage de l'anhydride hypochloreux en présence des hypochlorites, bien que la solution d'anhydride hypochloreux décompose les carbonates avec effervescence.

Chlorites. L'anhydride chloreux est un gaz jaune qui colore l'eau très-fortement en se dissolvant dans ce liquide.

L'anhydride chloreux et les chlorites décolorent les substances organiques; ils conservent cette propriété en présence d'une solution d'anhydride arsénieux dans l'acide azotique.

Les chlorites dégagent de l'anhydride chloreux sous l'influence d'un fort courant d'anhydride carbonique.

Borates. Les borates solubles se préparent en faisant agir l'acide borique sur les bases, et les borates insolubles par double décomposition.

Les sels solubles de baryte donnent, avec les borates, un précipité de borate de baryte, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, et dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les borates alcalins donnent une solution aqueuse qui, lorsqu'elle est saturée, est précipitée à froid par les acides. Le précipité qui se forme, et qui n'est autre que de l'acide borique, se dissout par l'ébullition de la liqueur. Lorsqu'on mélange un borate avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, et qu'on enflamme l'alcool, ce dernier brûle avec une belle flamme verte.

Carbonates. A l'exception des carbonates alcalins, tous les carbonates sont insolubles et peuvent être obtenus par voie de double décomposition.

Les carbonates se décomposent facilement sous l'influence de la chaleur; de l'anhydride carbonique se dégage et il reste un oxyde, ou, si celui-ci est instable, un métal libre pour résidu. Les carbonates alcalins et ceux de barium et de strontium font seuls exception.

Les carbonates solubles donnent, avec les sels de baryte, un précipité blanc soluble dans les acides étendus.

En présence des acides, les carbonates donnent lieu à un dégagement d'anhydride carbonique qui blanchit l'eau de chaux.

Silicates. Les silicates alcalins, à grand excès de base, sont seuls solubles dans l'eau.

Les sels de baryte produisent dans leur dissolution un précipité blanc de silicate de baryte soluble dans l'acide chlorhydrique. Si l'on ajoute du sulfate potassique à la solution, afin d'éliminer le barium, et qu'on filtre, la liqueur filtrée donne, avec l'ammoniaque, un précipité de silice gélatineuse.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans la solution d'un silicate, il se produit un précipité de silice gélatineuse, soluble dans un excès d'acide, mais que l'on peut facilement séparer en évaporant à siccité et reprenant par l'eau. On obtient un précipité identique, mais insoluble dans un excès de réactif, lorsqu'on remplace l'acide chlorhydrique par le chlorure d'ammonium.

Chromates. Les chromates (chromates neutres) sont jaunes, les dichromates (chromates acides d'autrefois) sont rouges ou orangés. Les uns et les autres ont un pouvoir colorant considérable.

Les chromates solubles donnent avec les solutions métalliques des précipités dont plusieurs ont des teintes brillantes; de ce nombre est le précipité fourni par les sels de plomb qui est d'un beau jaune.

Chauffés avec l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool ou d'un autre corps réducteur quelconque, ces sels verdissent et il se forme du perchlorure de chrome hydraté.

Mêlés à du sel marin fondu et à de l'acide sulfurique, les chromates donnent un mélange qui fournit, lorsqu'on le distille, un liquide rougeâtre; ce liquide décomposé par l'eau ammoniacale colore en jaune la liqueur, qui précipite ensuite l'acétate de plomb.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFURES.

Les sulfures présentent les plus étroites analogies avec les oxydes et dans leurs propriétés et dans leurs fonctions.

Préparation. 1° Comme les oxydes, beaucoup de sulfures peuvent être obtenus par l'union directe du soufre avec un autre corps. Ainsi, le carbone, l'arsenic, le cuivre, le fer, se combinent directement au soufre avec une grande énergie. Nous devons cependant faire remarquer que le zinc, qui s'unit si facilement à l'oxygène n'a pour le soufre qu'une très-faible affinité.

2° On prépare certains sulfures qui renferment plusieurs atomes de soufre en combinant directement à ce métalloïde des sulfures moins sulfurés que ceux qu'il s'agit d'obtenir; ainsi l'on peut pro-

duire le trisulfure d'arsenic As^2S^3 en chauffant le bisulfure As^2S^2 avec du soufre.

3° On obtient encore des sulfures en faisant agir l'acide sulfhydrique sur certains hydrates solubles. Dans ce cas, le soufre de l'acide sulfhydrique et l'oxygène de l'hydrate s'échangent l'un contre l'autre ; il se forme d'abord un composé représentant de l'acide sulfhydrique, dont la moitié de l'hydrogène est remplacée par un radical et auquel on a donné le nom de sulfhydrate ; en mettant ensuite le sulfhydrate en présence d'une nouvelle quantité de l'hydrate primitif, il se forme de l'eau et un sulfure :

$$1° \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$$

Hydrate de potasse.	Acide sulfhydrique.	Eau.	Sulfhydrate de potasse.

$$2° \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$$

Sulfhydrate de potasse.	Hydrate de potasse.	Eau.	Monosulfure de potassium.

4° On fait agir l'acide sulfhydrique sur un chlorure.

$$\text{Ex. :} \quad SnCl^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + SnS^2$$

Perchlorure d'étain.	Acide sulfhydrique.	Acide chlorhydrique.	Bisulfure d'étain.

5° On chauffe un sulfate avec du charbon. Le charbon s'empare de l'oxygène du sulfate et il reste un sulfure comme résidu.

$$\text{Ex. :} \quad SBaO^4 + 2C = 2CO^2 + BaS$$

Sulfate de baryte.	Charbon.	Anhydride carbonique.	Sulfure de barium.

Classification. Parmi les sulfures, les uns jouent le rôle d'anhydrosulfides acides, les autres le rôle d'anhydrosulfides basiques ; d'autres paraissent être les anhydrosulfides mixtes de deux sulfhydrates dérivant d'un même corps simple et faisant fonction l'un de sulfobase et l'autre de sulfacide ; ce sont les sulfures salins. On connaît, en outre, des sulfures qui font fonction tantôt d'anhydrosulfide acide, et tantôt d'anhydrosulfide basique, ce sont les sulfures indifférents.

Enfin il existe des sulfures qui renferment plus d'un atome de soufre pour 2 atomes électropositifs d'atomicité impaire ou pour un atome électropositif d'atomicité paire. On les a nommés polysulfures. Ces polysulfures perdent facilement une partie du soufre qu'ils con-

tiennent; on peut les considérer comme des sulfures singuliers correspondant aux oxydes singuliers. Il y a donc cinq classes de sulfures correspondant aux cinq classes d'oxydes :

1° Les sulfures basiques, correspondant aux oxydes basiques ;

2° Les sulfures acides, correspondant aux oxydes acides;

3° Les sulfures indifférents, correspondant aux oxydes indifférents;

4° Les sulfures salins, correspondant aux oxydes salins ;

5° Les sulfures singuliers, correspondant aux oxydes singuliers.

Tous les sulfures dont il vient d'être question, peuvent être considérés comme dérivant de l'acide sulfhydrique simple ou condensé dans lequel l'hydrogène est remplacé soit par un corps simple, soit par un radical sulfuré ; ainsi le sulfure de potassium s'écrira $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$, le sulfure de barium $Ba''S$, le bisulfure de barium $BaS''S$; etc. Il existe aussi, comme nous l'avons déjà vu, d'autres composés qui représentent de l'acide sulfhydrique dont la moitié seulement de l'hydrogène est remplacée par un corps simple ou par un radical sulfuré, et qui ont reçu le nom de sulfhydrate. Ils correspondent aux hydrates, et, comme ces derniers, constituent tantôt des acides, tantôt des bases :

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$
Hydrate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$$
Sulfhydrate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}C\Theta''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$
Acide carbonique inconnu (hydrate de carbonyle).

$$\left.\begin{matrix}CS''\\H^2\end{matrix}\right\}S^2$$
Acide sulfocarbonique (sulfhydrate de sulfocarbonyle).

Les sulfures métalliques possèdent des réactions qui permettent de les reconnaître facilement et même de distinguer un monosulfure d'un polysulfure et d'un sulfhydrate.

Tous les monosulfures métalliques, solubles ou non, dégagent de l'acide sulfhydrique sous l'influence des acides, et cela sans qu'il se produise le plus petit dépôt de soufre :

$$\underset{\text{Monosulfure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} = \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Lorsqu'ils sont solubles, les monosulfures donnent avec le chlorure de manganèse bien neutre un précipité couleur de chair de sulfure de manganèse sans dégagement d'acide sulfhydrique :

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Mn''\\Cl^2\end{matrix}\right\} = Mn''S + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Monosulfure de potassium. Chlorure de manganèse. Sulfure de manganèse. Chlorure de potassium.

Les sulfhydrates donnent avec les acides la même réaction que les monosulfures :

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Sulfhydrate de potasse. Acide chlorhydrique. Chlorure de potassium. Acide sulfhydrique.

Mais en présence du chlorure de manganèse, ils développent de l'acide sulfhydrique en même temps qu'ils donnent naissance à un précipité de sulfure de manganèse :

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right) + \left.\begin{matrix}Mn''\\Cl^2\end{matrix}\right\} = Mn''S + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Sulfhydrate de potasse. Chlorure de manganèse. Sulfure de manganèse. Chlorure de potassium. Acide sulfhydrique.

Quant aux polysulfures, ils précipitent les sels de manganèse sans dégager d'acide sulfhydrique, mais en présence des acides ils donnent à la fois et de l'acide sulfhydrique et un dépôt de soufre :

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

Trisulfure de potassium. Acide chlorhydrique. Chlorure de potassium. Acide sulfhydrique. Soufre.

La chaleur et l'électricité agissent sur les sulfures comme sur les oxydes.

Action des réactifs. 1° ACTION DU SOUFRE. — Le soufre agit sur les sulfures comme l'oxygène sur les oxydes, c'est-à-dire que tantôt son action est nulle et que tantôt il les fait passer à un degré de sulfuration supérieur.

2° ACTION DE L'HYDROGÈNE. — L'hydrogène ayant pour le soufre une affinité bien moins vive que pour l'oxygène, doit nécessairement réduire plus difficilement les sulfures que les oxydes ; il existe pourtant des sulfures qui cèdent leur soufre à l'hydrogène et qui se réduisent à la manière des oxydes. Le sulfure d'argent est du nombre :

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$$

Sulfure d'argent. Hydrogène. Acide sulfhydrique. Argent.

3° Action du carbone. — Le carbone agit sur les sulfures comme sur les oxydes, c'est-à-dire qu'il réduit ces corps en donnant naissance à du sulfure de carbone :

$$\underset{\text{Sulfure de fer.}}{2FeS} + \underset{\text{Charbon.}}{C} = \underset{\text{Sulfure de carbone.}}{CS^2} + \underset{\text{Fer.}}{2Fe}$$

Cette réaction est toutefois beaucoup moins fréquente qu'avec les oxydes.

4° Action du chlore. — Par voie sèche le chlore agit sur les sulfures comme sur les oxydes. De même qu'avec ces derniers composés il donne un chlorure en mettant de l'oxygène en liberté, de même ici il déplace le soufre et donne naissance à un chlorure; la seule différence consiste en ceci : l'oxygène n'ayant à chaud aucune affinité pour le chlore, reste libre lorsqu'on le déplace au moyen de ce métalloïde, tandis que le soufre qui peut se combiner au chlore est éliminé à l'état de chlorure de soufre.

Par voie humide le chlore déplace encore le soufre, mais alors ce métalloïde reste à l'état de liberté au lieu de se combiner au chlore. Ce mode de réaction se conçoit aisément si l'on songe que les divers chlorures de soufre sont décomposables par l'eau, et par suite ne peuvent prendre naissance dans des conditions où ils se détruiraient s'ils étaient tout formés :

RÉACTION PAR VOIE SÈCHE.

$$\underset{\text{Sulfure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorure de soufre.}}{SCl^2}$$

RÉACTION PAR VOIE HUMIDE.

$$\underset{\text{Sulfure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Soufre.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}}$$

Des divers modes d'action que le chlore exerce sur les oxydes un seul se retrouve donc ici : c'est le déplacement. Quant à l'union du soufre avec le chlore à chaud, c'est un phénomène secondaire qui résulte de l'affinité réciproque de ces deux corps et qui ne diminue en rien l'analogie qui existe entre cette réaction et celle qui se produit avec les oxydes.

L'action du brome et de l'iode sur les sulfures est identique à celle du chlore.

5° ACTION DE L'OXYGÈNE. — Par voie sèche l'oxygène donne lieu à des phénomènes divers selon la température à laquelle on opère et selon les sulfures sur lesquels on le fait agir.

Le sulfure peut-il, en absorbant de l'oxygène, former un sulfate indécomposable par la chaleur, ou ne chauffe-t-on qu'à une température insuffisante pour en opérer la décomposition, ce sulfate prend naissance :

$$\underset{\text{Sulfure de plomb.}}{PbS} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\begin{pmatrix}\Theta \\ \Theta\end{pmatrix}} = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{SPb''\Theta^4}$$

La température est-elle assez forte et le sulfate du métal dont on possède le sulfure trop peu stable pour pouvoir se former dans les conditions de l'expérience, il se produit un oxyde et il se dégage de l'anhydride sulfureux :

$$\underset{\text{Sulfure de cuivre.}}{2Cu''S} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\begin{pmatrix}\Theta \\ \Theta\end{pmatrix}} = \underset{\text{Oxyde de cuivre.}}{2Cu''\Theta} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2S\Theta^2}$$

Enfin, si l'oxyde lui-même n'est pas stable à la température où l'on opère, le soufre s'élimine à l'état d'anhydride sulfureux et le corps auquel il était d'abord combiné devient libre :

$$\underset{\text{Sulfure de platine.}}{Pt^{iv}S^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\begin{pmatrix}\Theta \\ \Theta\end{pmatrix}} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2S\Theta^2} + \underset{\text{Platine.}}{Pt}$$

Par voie humide, l'oxygène a une double action, il déplace une portion du soufre et donne naissance à un oxyde. Le soufre déplacé s'unit au sulfure non décomposé et forme un polysulfure, mais cette action s'arrête bientôt et l'oxygène se portant sur le sulfure, le transforme en un mélange d'hyposulfite et d'hydrate :

$$\underset{\text{Monosulfure de potassium.}}{4\left(\begin{matrix}K \\ K\end{matrix}\Big\}S\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Oxyde de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K \\ K\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{Bisulfure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K \\ K\end{matrix}\Big\}S^2\right)}$$

$$\underset{\text{Sulfure de barium.}}{4Ba''S} + \underset{\text{Oxygène.}}{4\begin{pmatrix}\Theta \\ \Theta\end{pmatrix}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} = \underset{\text{Hyposulfite de baryte.}}{2S^2Ba\Theta^3} + \underset{\text{Hydrate de baryte.}}{2\left(\begin{matrix}Ba'' \\ H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right)}$$

Toutes ces réactions présentent le parallélisme le plus parfait avec celles qui résultent de l'action du soufre sur les oxydes.

6° Action des métaux. — Lorsqu'on fait agir un métal sur un sulfure métallique et que ce métal a pour le soufre plus d'affinité que celui qui est combiné à ce corps, il s'empare du soufre et l'autre métal est mis en liberté :

$$\underset{\substack{\text{Sulfure}\\\text{de plomb.}}}{Pb''S} + \underset{\text{Fer.}}{Fe} = \underset{\substack{\text{Sulfure}\\\text{de fer.}}}{FeS} + \underset{\text{Plomb.}}{Pb}$$

7° Action de l'eau. — Certains sulfures comme le sulfure de magnésium décomposent l'eau avec production d'un oxyde et d'hydrogène sulfuré :

$$\underset{\substack{\text{Sulfure}\\\text{de magnésium.}}}{MgS} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\substack{\text{Oxyde}\\\text{de magnésium.}}}{MgO} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{sulfhydrique.}}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

D'autres sulfures peuvent se combiner à l'eau, mais à chaud l'eau est décomposée et il se forme comme dans le cas précédent un oxyde et de l'hydrogène sulfuré.

Enfin, la plupart des sulfures sont sans action sur l'eau.

8° Action de l'acide sulfhydrique. — L'acide sulfhydrique fait la double décomposition avec les sulfures alcalins et donne naissance à un sulfhydrate qui est une sulfobase; cette réaction est analogue à celle qui se produit lorsqu'on met en présence l'eau et un oxyde alcalin anhydre :

$$\underset{\substack{\text{Sulfure}\\\text{de potassium.}}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{sulfhydrique.}}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\substack{\text{Sulfhydrate}\\\text{de potasse.}}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right)}$$

L'action de l'acide sulfhydrique sur les anhydrosulfides basiques n'a point été examinée jusqu'ici.

9° Action des anhydrosulfides acides. — Ils se combinent aux anhydrosulfides basiques, ou font avec eux la double décomposition et il se forme des sulfosels.

10° Action des anhydrosulfides basiques. — Ils se combinent aux anhydrosulfides acides, ou font avec eux la double décomposition et donnent naissance à des sulfosels.

On voit que l'action des réactifs sur les sulfures présente les plus étroites analogies avec l'action des réactifs sur les oxydes. Pour mieux faire ressortir ces analogies, nous mettrons en regard, dans le tableau suivant, ces diverses réactions.

PARALLÈLE ENTRE LES SULFURES ET LES OXYDES

Sulfures.

Action de la chaleur. — Elle les réduit ou ne les attaque pas.

Action du soufre. — Il les persulfure ou n'a aucune action.

Action de l'hydrogène. — Il les réduit :

$$M^2S + H^2 = H^2S + M^2$$

ou ne les modifie pas du tout.

Action du carbone. — Cette action est réductrice ou nulle. L'action réductrice s'exprime par la formule générale :

$$C + 2M^2S = 2M^2 + CS^2$$

Action du chlore. — Il s'empare de l'élément électropositif et met le soufre en liberté, seulement l'excès de chlore s'unit au soufre déplacé.

Action de l'oxygène. — Par voie sèche et selon le degré de stabilité des composés qui peuvent prendre naissance, il se forme : soit de l'anhydride sulfureux et un oxyde, soit de l'anhydride sulfureux et un métal, soit un sulfate ; par voie humide, il se produit un mélange d'oxyde hydraté et d'hyposulfite.

Action des métaux. — Les métaux les plus positifs déplacent ceux qui le sont moins.

Action de l'acide sulfhydrique. — Cet acide produit, tantôt des sulfhydrates acides, tantôt des

Oxydes.

Action de la chaleur. — Elles les réduit ou ne les attaque pas.

Action de l'oxygène. — Il les peroxyde ou n'a aucune action.

Action de l'hydrogène. — Il les réduit :

$$M^2O + H^2 = H^2O + M^2$$

ou ne les modifie pas du tout.

Action du carbone. — Cette action est réductrice ou nulle. L'action réductrice s'exprime par la formule générale :

$$C + 2M^2O = 2M^2 + CO^2.$$

Action du chlore. — Il s'empare de l'élément électropositif et met l'oxygène en liberté.

Action du soufre. — Par voie sèche et selon le degré de stabilité des composés qui peuvent prendre naissance, il se forme, soit de l'anhydride sulfureux et un sulfure, soit de l'anhydride sulfureux et un métal, soit un sulfate ; par voie humide, il se produit un sulfure et un hyposulfite.

Action des métaux. — Les métaux les plus positifs déplacent ceux qui le sont moins.

Action de l'eau. — Tantôt elle produit des hydrates acides, tantôt des hydrates basiques,

sulfhydrates basiques, tantôt des sulfhydrates indifférents, tantôt il ne produit rien.

ACTION DES ANHYDROSULFIDES BASIQUES. — Ils réagissent sur les anhydrosulfides acides et donnent des sulfosels.

ACTION DES ANHYDROSULFIDES ACIDES. — Ils réagissent sur les anhydrosulfides basiques pour former des sulfosels.

ACTION DES ACIDES. — Ils réagissent sur les sulfures métalliques basiques en donnant un sel et de l'hydrogène sulfuré :

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

tantôt des hydrates indifférents, tantôt elle ne produit rien.

ACTION DES ANHYDRIDES BASIQUES. — Ils réagissent sur les anhydrides acides et donnent des sels.

ACTION DES ANHYDRIDES ACIDES. — Ils réagissent sur les anhydrides basiques pour former des sels.

ACTION DES ACIDES. — Ils réagissent sur les anhydrides basiques en donnant naissance à de l'eau et à un sel.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

GÉNÉRALITÉS SUR LES CHLORURES

Préparation. On peut obtenir les chlorures :

1° En brûlant dans le chlore les éléments que l'on veut combiner à ce métalloïde. On peut préparer de cette manière les chlorures de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, de soufre, d'étain, de cuivre, de fer..., etc.

2° En faisant passer un courant de chlore sur les oxydes anhydres; l'oxygène est alors déplacé. On applique cette méthode à la préparation des chlorures de nickel et de cobalt :

$$\underset{\text{Oxyde de cobalt.}}{2CoO} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de cobalt.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Co''\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

3° En faisant agir l'acide chlorhydrique sur les métaux :

$$\underset{\text{Métal monoatomique.}}{\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure métallique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}M\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

4° En soumettant à l'action de l'eau régale les éléments que l'on veut chlorurer.

5° En faisant agir l'acide chlorhydrique sur les oxydes. Il se forme de l'eau dans la réaction :

$$M^2\Theta + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 2\left(\begin{matrix}M\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + H^2\Theta$$

Oxyde métallique. — Acide chlorhydrique. — Chlorure métallique. — Eau.

6° En chauffant un corps simple avec le chlorure d'un autre corps simple moins avide de chlore que lui. On obtient, par exemple, du chlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine avec du bichlorure de mercure :

$$3HgCl^2 + \left.\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}Sb\\Cl^3\end{matrix}\right\}\Big) + 3Hg$$

Bichlorure de mercure. — Antimoine. — Chlorure d'antimoine. — Mercure.

Classification. Partant de ce fait que certains chlorures se combinent entre eux en formant des chlorures doubles, quelques chimistes, qui n'admettent pas la théorie atomique, ont assimilé cette réaction à la combinaison des anhydrides basiques oxygénés avec les anhydrides acides. Ils ont, par suite, appliqué aux chlorures la même classification qu'aux oxydes, et admis l'existence de chlorures acides, basiques, indifférents et salins.

Les idées nouvelles sont contraires à cette manière de voir : le chlore monoatomique ne saurait donner des réactions analogues à celles que donne l'oxygène diatomique. Les chlorures doubles ne sont pas de vraies combinaisons atomiques. On ne peut les expliquer qu'en les considérant comme des combinaisons moléculaires analogues aux composés qui renferment de l'eau de cristallisation. Considérés comme des composés atomiques, leur existence ne rentrerait plus dans les lois générales de l'atomicité des éléments, ou tout au moins elle nous obligerait à considérer l'atomicité du chlore comme égale à trois, ce qui est possible, mais n'est point encore fondé sur des preuves suffisantes.

La classification des chlorures que l'on trouve sur presque tous les ouvrages élémentaires ne peut donc plus être conservée ; nous y substituerons celle qu'a proposée Gerhardt et qui consiste à ranger les chlorures en deux classes : celle des *chlorures négatifs* et celle des *chlorures positifs*.

Les chlorures négatifs sont ceux qui donnent naissance à des

acides en perdant leur chlore et en prenant le résidu ΘH en échange de ce métalloïde.

Les chlorures positifs sont ceux qui, par une substitution analogue, produisent des bases.

Ainsi, le chlorure de silicium $SiCl^4$ peut perdre ses quatre atomes de chlore et prendre en échange quatre molécules du groupe ΘH; il se transforme alors en acide silicique $Si^{iv}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Si^{iv}\\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$.

C'est un chlorure négatif.

Le perchlorure de fer donne, au contraire, une base, lorsqu'on remplace ses 6 atomes de chlore par 6 fois le résidu ΘH. C'est un chlorure positif.

Caractères distinctifs des chlorures. Tous les chlorures sont solubles dans l'eau à l'exception des chlorures d'argent et de mercure au minimum qui ne s'y dissolvent pas du tout, du chlorure de plomb qui s'y dissout à peine à froid, et du sous-chlorure de cuivre, qui s'y dissout peu.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles sont précipités en blanc par l'azotate d'argent. Le précipité est caillebotté, se rassemble facilement et noircit à la lumière. Il est soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude ; les acides ne le dissolvent pas.

L'azotate de mercure au minimum produit dans la solution des chlorures un précipité blanc de sous-chlorure de mercure; l'ammoniaque ne dissout pas le précipité, mais le transforme en sous-oxyde de mercure de couleur noire.

Les chlorures chauffés avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse donnent un liquide rouge qui n'est autre que le chlorure de chromyle $Cr\Theta^2Cl^2$. Ce liquide, saturé par l'ammoniaque, reste coloré en jaune par suite de la formation du chromate d'ammoniaque.

GÉNÉRALITÉS SUR LES BROMURES, LES IODURES ET LES FLUORURES.

Tous les développements que nous avons donnés à l'occasion de la préparation, des propriétés et de la classification des chlorures

s'appliquent également à ces trois genres salins, il ne nous reste à indiquer ici que les caractères distinctifs de chacun d'eux.

Bromures. A l'exception des bromures d'argent et de mercure au minimum qui sont insolubles, du bromure de plomb et du sous-bromure de cuivre, qui se dissolvent à peine, tous les bromures sont solubles dans l'eau.

L'acide bromhydrique et les bromures solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc jaunâtre caillebotté de bromure d'argent, qui noircit promptement à la lumière. Ce précipité se dissout dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude; sa solubilité dans l'ammoniaque est moindre que celle du chlorure.

Si l'on verse de l'eau chlorée dans la solution d'un bromure, le brome est mis en liberté; en agitant la liqueur avec de l'éther, celui-ci dissout le brome et vient se rassembler par le repos en une couche brune qui nage à la surface du liquide.

En chauffant un bromure avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, on donne lieu à un dégagement de brome facilement reconnaissable à l'odeur et à la couleur.

Iodures. Le nombre des iodures insolubles est bien supérieur à celui des chlorures et des bromures qui jouissent de la même propriété.

Les iodures solubles et l'acide iodhydrique donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent. Ce précipité est très-peu soluble dans l'ammoniaque, mais se dissout facilement dans la solution du cyanure de potassium ou de l'hyposulfite de soude.

Les iodures donnent en présence du sulfate de cuivre un précipité de sous-iodure de cuivre soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium, en même temps une certaine quantité d'iode devient libre selon l'équation :

$$2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ Cu''\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 4\left(\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\Big\}\right)$$

Sulfate de cuivre. — Iodure de potassium.

$$= 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + \begin{matrix}Cu^{2''}\\ I^2\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\Big\}$$

Sulfate de potasse. — Sous-iodure de cuivre. — Iode.

L'azotate de palladium détermine dans la solution des iodures la formation d'un précipité noir.

Lorsqu'on verse de l'empois d'amidon dans la dissolution d'un iodure, et que l'on ajoute ensuite quelques gouttes d'eau chlorée pour mettre l'iode en liberté, l'amidon prend une belle teinte bleue caractéristique. Si l'on ajoutait trop de chlore, l'iode passerait à l'état d'acide iodique et la coloration bleue disparaîtrait. On pourrait alors la faire reparaître en faisant dégager un peu d'hydrogène dans la liqueur au moyen du zinc et de l'acide sulfurique.

Si l'on agite la dissolution d'un iodure avec du sulfure de carbone, après avoir mis l'iode en liberté au moyen de l'eau de chlore, le sulfure de carbone se colore en violet.

Les iodures produisent un précipité rouge dans les solutions des sels de mercure au maximum. Ce précipité est soluble dans un excès de l'un ou de l'autre des deux précipitants.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, les iodures dégagent de belles vapeurs violettes d'iode.

Fluorures. Les fluorures solubles et l'acide fluorhydrique produisent, dans la dissolution des sels de baryte, un précipité blanc de fluorure de barium, qui se dissout lorsqu'on additionne la liqueur de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique.

L'azotate de chaux donne un précipité insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans l'acide azotique.

Lorsqu'on chauffe un fluorure avec de l'acide sulfurique concentré et de la silice, il se dégage du gaz fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, donne un précipité de silice gélatineuse.

Un fluorure soumis à l'action de l'acide sulfurique bouillant dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre.

APPENDICE

HYPOTHÈSE DE PROUT.

Depuis longtemps les philosophes ont admis que la matière est une, et que les nombreuses substances que nous voyons n'en sont que les diverses manifestations, manifestations dont la diversité tiendrait au degré de condensation. Cette idée rendant fort bien compte de ce fait, que la pesanteur agit également sur tous les corps, et répondant d'ailleurs à l'idée que nous nous faisons à tort ou à raison de la simplicité des grandes lois de la nature, s'est introduite dans la science. Il y a même très-peu de temps, un chimiste anglais, M. Graham, admettait, dans des spéculations sur la constitution de la matière, que les atomes chimiques sont formés par une agglomération de particules plus petites qu'eux, toutes identiques, auxquelles il donne le nom d'ultimates; ces ultimates seraient animées de mouvements vibratoires dont la longueur variable d'un corps à l'autre serait cause des différences que l'on observe entre les divers corps.

Au commencement de ce siècle, un chimiste anglais, Prout, voulut donner de cette théorie de l'unité de substance une preuve expérimentale. Il prétendit que *les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples exacts du poids atomique de l'hydrogène*. De là à considérer tous les corps comme des polymères de l'hydrogène il n'y avait qu'un pas.

L'hypothèse de Prout était du nombre de celles dont il n'est pas plus facile de démontrer l'exactitude que la fausseté, surtout à l'époque où elle fut émise; le poids atomique de l'hydrogène étant très-petit relativement à celui des métaux lourds, on ne pouvait

guère savoir si les différences observées étaient réelles ou tenaient à des erreurs d'observation.

Cependant les méthodes analytiques se perfectionnant, les causes d'incertitude diminuaient, et il devint bientôt évident que, telle qu'elle avait été énoncée, l'hypothèse de Prout était inadmissible.

Pour faire cadrer l'hypothèse avec les faits, M. Dumas en modifia l'énoncé, et, dans un mémoire publié par lui en 1859, il admit que *les poids atomiques de tous les corps sont des multiples exacts de celui d'un corps inconnu qui aurait un poids atomique quatre fois plus petit que l'hydrogène,* ou, ce qui revient au même : *que les poids atomiques de tous les corps sont des multiples exacts de celui de l'hydrogène par* 1, *par* 0,50 *ou par* 0,25.

L'hypothèse de Prout étant indépendante de l'unité adoptée, et pouvant être admise vis-à-vis d'un corps qui n'aurait plus d'existence réelle, tout aussi bien que vis-à-vis de l'hydrogène, ce nouvel énoncé suffisait aux partisans de l'unité de substance.

Après le mémoire de M. Dumas, la question semblait résolue en faveur de l'hypothèse de Prout, mais en 1860 M. Stas publia des recherches sur l'azote, le chlore, le soufre, le potassium, le plomb et l'argent, recherches faites avec une précision extraordinaire et dont la conclusion était : « *Il n'existe aucun commun diviseur entre les poids des corps simples qui s'unissent pour former des combinaisons définies, et la loi de Prout est une pure illusion.* »

M. Marignac, sans contester la valeur de ces nouvelles recherches, sur l'exactitude desquelles il appuya même beaucoup, souleva une objection. « Si, dit-il, dans les combinaisons chimiques stables, les éléments constituants n'étaient pas invariablement et exactement dans le rapport de leurs poids atomiques, toutes les méthodes les plus exactes d'analyse ou de synthèse donneraient avec la même inexactitude le rapport de ces poids. »

C'était mettre en question toute la chimie, car l'idée d'atomes ou d'équivalents est fondée sur la loi des proportions définies, envisagée non comme loi limite, mais comme loi mathématique.

L'argument de M. Marignac n'était cependant pas sans fondement. La constance de composition des combinaisons dites stables pouvait bien, il est vrai, être considérée comme prouvée d'après toutes les analyses du siècle, mais les rapports en poids que les éléments affectent dans une combinaison restent-ils les mêmes lorsque ces éléments entrent dans des combinaisons nouvelles? Voilà ce qui avait été plutôt

admis par intuition que d'après des preuves absolument rigoureuses. Wenzel, il est vrai, avait fondé cette loi sur la constance de la neutralité des dissolutions salines qui se précipitent, mais la conservation de la neutralité, constatée par les papiers réactifs, n'était certainement pas une preuve suffisante.

M. Stas, dans un important mémoire qu'il a présenté le 14 juillet 1865 à l'Académie des sciences de Bruxelles, relate une série d'expériences propres à résoudre en même temps que le problème posé par Prout le problème posé par M. Marignac.

Il a d'abord démontré, en précipitant de l'azotate d'argent par du chlorure d'ammonium, et en se servant de chlorure d'ammonium préparé à diverses températures et sous des pressions variables, que le rapport proportionnel de l'argent au chlorure d'ammonium reste constant. La température n'exerce donc aucune action sur la composition du chlorure d'argent, et la température, pas plus que la pression, n'influencent la composition du chlorure ammonique. *La constance de composition des corps stables* est ainsi démontrée.

M. Stas a démontré aussi l'*invariabilité des rapports en poids des éléments qui forment les combinaisons chimiques*. Il a vu, en effet, que l'iodate, le bromate et le chlorate d'argent se transforment sous l'influence de l'anhydride sulfureux en iodure, chlorure et bromure d'argent, sans que la moindre parcelle d'iode ou d'argent devienne libre. Il ne peut en être ainsi qu'à la condition que le rapport de l'argent au métalloïde halogène soit le même dans les composés binaires et dans les composés ternaires de ce métal, ce qu'il s'agissait de démontrer. Si, en effet, dans deux corps AB et ABC le rapport $\frac{A}{B}$ n'était pas le même, ABC ne pourrait se transformer en AB qu'en perdant une partie de A ou de B.

Après avoir ainsi solidement démontré la loi fondamentale sur laquelle repose la chimie toute entière, M. Stas a déterminé avec beaucoup de soins les poids atomiques d'un certain nombre de corps. Il s'est servi pour cela de méthodes tout à fait nouvelles et d'une grande précision. Il a toujours déduit le poids atomique d'un élément donné des composés formés par cet élément avec plusieurs corps différents. Il a ainsi donné un contrôle à ses nombres et en même temps il a donné une preuve de plus, indirecte, il est vrai, mais puissante, de l'invariabilité des rapports en poids des éléments qui forment les combinaisons chimiques.

Le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas de nous étendre avec détails sur ces expériences. Nous en donnerons seulement le résultat.

Si l'on fait l'oxygène arbitrairement égal à.	16
L'argent a pour poids atomique.	107,93
L'azote.	14,044
Le brome.	79,952
Le chlore.	35,457
L'iode.	126,850
Le lithium.	7,022
Le potassium.	39,137
Le sodium.	23,043

nombres qui s'accordent avec ceux que l'on peut déduire des expériences faites en 1843 par M. Marignac.

Ces nombres sont rapportés à l'oxygène fait, avons-nous dit, arbitrairement égal à 16; mais, d'après M. Stas, l'oxygène n'est pas 16 ; si l'hydrogène = 1, il est 15,96. Ils doivent donc tous subir une réduction proportionnelle. Ils deviennent alors :

H = 1	Cl = 35,368
O = 15,960	I = 126,533
Ag = 107,660	Li = 7,004
Az = 14,009	K = 39,040
Br = 79,750	Na = 22,980

Ces chiffres renversent définitivement l'hypothèse de Prout.

Faut-il s'en lamenter au point de vue de l'hypothèse de l'unité de substance? Nullement. Cette hypothèse n'en est pas diminuée. Les ultimates qui forment un atome peuvent être inimaginablement petits; or, supposons que H en renferme 1000, O 15960, Ag 107660, etc., on se rend compte des poids atomiques de M. Stas sans sortir de l'idée que la matière est une. D'ailleurs, l'idée de l'unité de matière dût-elle être abandonnée, peu importerait. Les théories sont faites pour guider l'expérimentateur, mais les faits passent avant elles; on s'incline devant les faits, on ne les combat point par des arguments, et, selon l'heureuse expression de M. H. Sainte-Claire Deville, si les théories étaient érigées en religion il faudrait se faire athée.

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

Notions préliminaires 1
Matière, corps . . . . . *ib.*
Molécules . . . . . *ib.*
Atomes 2
Définition de la chimie . . . . . *ib.*
Mélanges, combinaisons 4
Actions qui favorisent la production des combinaisons . . . . . *ib.*
1° *Chaleur* . . . . . *ib.*
2° *Lumière* . . . . . *ib.*
3° *Électricité* 5
4° *État naissant* . . . . . *ib.*
5° *Action de masse* . . . . . *ib.*
6° *Catalyse* 6
7° *Propriétés électives* . . . . . *ib.*
Cohésion, affinité 7
Loi des proportions multiples . . . . . *ib.*
Loi de Gay-Lussac sur les combinaisons des gaz en volumes 8
Cristallographie, propriétés optiques . . . . . *ib.*
CRISTALLOGRAPHIE . . . . . *ib.*
Première classe de systèmes cristallins (arêtes perpendiculaires) 9
Premier système . . . . . *ib.*
Deuxième système . . . . . *ib.*
Troisième système 10
Deuxième classe de systèmes cristallins (arêtes inclinées) . . . . . *ib.*
Quatrième système . . . . . *ib.*

Cinquième système. 10
Sixième système. . . . . *ib.*
Propriétés optiques. 11
Équivalents. 12
Détermination des équivalents. 14
Loi de Mitscherlich. 16
Théorie atomique. 17
Poids moléculaires. 18
Leur détermination dans le cas où les substances sont volatiles (hypothèse d'Avogadro et d'Ampère). 19
Leur détermination dans le cas où les substances ne sont pas volatiles. 20
Discussion des densités de vapeurs dites anomales. 22
Vérification des poids moléculaires trouvés par les méthodes précédentes. 26
Poids atomiques. 27
Leur détermination par la première méthode. . . . . *ib.*
Leur détermination par la deuxième méthode (loi de Dulong et Petit). 30
Table des équivalents et des poids atomiques. . . . . 34 et 35
Notation, formules et équations chimiques. 35
Composition déduite de la formule. 36
Établissement de la formule. 37
Radicaux, atomicité des radicaux. 39
Définition des radicaux. . . . . *ib.*
Atomicité des radicaux. 40
Comment on doit concevoir les radicaux composés. 42
Hypothèse de Delavaud pour expliquer l'atomicité. 45
Critique de cette hypothèse. 47
Types moléculaires. 49
Historique des types. . . . . *ib.*
Type hydrogène. 51
Type acide chlorhydrique. 52
Type eau. . . . . *ib.*
Type ammoniaque. 53
Types condensés. . . . . *ib.*
Discussion de la théorie des types. 54
Sels, acides, bases. 56
Définition des acides. 58
Définition des bases. . . . . *ib.*
Définition des sels. 59
Constitution des sels. 60
Constitution des sels haloïdes. . . . . *ib.*
Constitution des sels amphides. 62
Sels neutres, sels acides, sels basiques, sels doubles. 65
Atomicité des acides. . . . . *ib.*
Atomicité des bases. 66

Sels acides . . . 66
Sels neutres . . . 66 et 67
Sels basiques . . . 67
Sels doubles . . . ib.
Anhydro-sels . . . ib.
Basicité des acides . . . 68

Lois de Berthollet . . . ib.
Exposition de ces lois . . . ib.
Théorie de ces lois . . . 69
Loi de M. Malaguti . . . 70

Action de l'électricité sur les sels . . . 71

Nomenclature . . . 72
NOMS DES CORPS SIMPLES . . . ib.
NOMS DES COMPOSÉS BINAIRES . . . ib.
Règle générale . . . ib.
Première exception . . . 74
Les composés sont hydrogénés et fortement acides . . . ib.
Les composés sont hydrogénés et neutres . . . ib.
Les composés sont hydrogénés et faiblement acides . . . ib.
Deuxième exception . . . ib.
Troisième exception . . . ib.
Quatrième exception . . . 76
NOMS DES COMPOSÉS TERNAIRES . . . ib.
Les sels sont oxygénés . . . ib.
Formation du nom de genre . . . ib.
Formation du nom spécifique . . . 77
Les sels ne sont pas oxygénés . . . ib.
Acides, bases . . . 78
NOMS DES COMPOSÉS QUATERNAIRES . . . ib.
Il y a un seul radical négatif et deux radicaux positifs . . . 79
Il y a un seul radical positif et deux radicaux négatifs . . . ib.
Il y a un seul radical positif et un seul radical négatif ternaire . . . ib.
NOMS DES CORPS QUI CONTIENNENT PLUS DE QUATRE ÉLÉMENTS . . . 80

Solubilité . . . ib.
SOLUBILITÉ DES SOLIDES . . . ib.
Première loi . . . 81
Deuxième loi . . . ib.
Troisième loi . . . ib.
Quatrième loi . . . ib.
Courbes de solubilité . . . 82
Planche de courbes de solubilité . . . 83
Détermination de la solubilité d'un corps . . . 84
Première méthode . . . ib.
Deuxième méthode . . . 85
Dissolutions sursaturées . . . 86
SOLUBILITÉ DES GAZ . . . 87

Eau d'interposition, eau de cristallisation, eau de constitution 89
Eau d'interposition . . . . . *ib.*
Eau de cristallisation . . . . . *ib.*
Eau de constitution 91

Polymorphisme, allotropie, isomérie 92
POLYMORPHISME . . . . . *ib.*
ALLOTROPIE 93
ISOMÉRIE . . . . . *ib.*
Première classe. Isoméries par compositions équivalentes 94
Deuxième classe. Isoméries par métamérie . . . . . *ib.*
Troisième classe. Isoméries par polymérie 95
Quatrième classe. Isoméries proprement dites . . . . . *ib.*
Kénomérie . . . . . (en note). *ib.*

Classification . . . . . *ib.*
MÉTALLOÏDES ET MÉTAUX 95
Subdivision des métalloïdes 97
Première famille . . . . . *ib.*
Deuxième famille . . . . . *ib.*
Troisième famille . . . . . *ib.*
Quatrième famille . . . . . *ib.*
Cinquième famille . . . . . *ib.*

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDES DES CORPS SIMPLES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

MÉTALLOÏDES

PREMIÈRE FAMILLE 98
Chlore . . . . . *ib.*
Brome 101
Combinaisons du chlore avec le brome . . . . . *ib.*
Iode 102
COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE CHLORE ET LE BROME 103
Chlorures d'iode . . . . . *ib.*
Bromures d'iode . . . . . *ib.*
Fluor . . . . . *ib.*
Hydrogène . . . . . *ib.*
COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR 108
Acide chlorhydrique . . . . . *ib.*
Analyse de l'acide chlorhydrique 109
Synthèse de l'acide chlorhydrique 110

Acide bromhydrique 110
Acide iodhydrique 111
Acide fluorhydrique 113
GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES . . . . . . ib.

DEUXIÈME FAMILLE 114

Oxygène . . . . . . ib.
États allotropiques de l'oxygène 119
COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE 121
Eau . . . . . . ib.
Analyse de l'eau . . . . . . ib.
Synthèse de l'eau par l'eudiomètre 122
Synthèse de l'eau par le procédé de M. Dumas 123
Eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène 127
COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LE CHLORE . . . . . . ib.
Anhydride hypochloreux . . . . . . (Voir aussi l'errata). 128
Anhydride chloreux 130
Peroxyde de chlore 131
Acide chlorique 132
Acide perchlorique 133
COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU BROME 135
Acide hypobromeux . . . . . . ib.
Acide bromique 136
Acide perbromique 137
COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'IODE . . . . . . ib.
Hypoïodites . . . . . . ib.
Anhydride et acide iodique . . . . . . ib.
Acide periodique 140

Soufre 141
États allotropiques du soufre 142
COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LES MÉTALLOIDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS 144
Combinaisons du soufre avec l'hydrogène . . . . . . ib.
Acide sulfhydrique . . . . . . ib.
Bisulfure d'hydrogène 146
Combinaisons du soufre avec l'oxygène . . . . . . ib.
Anhydride sulfureux 147
Acide sulfurique 149
Acide sulfurique de Nordhausen 152
Anhydride sulfurique 153
Série thionique . . . . . . ib.
Acide dithionique 154
Acide trithionique 155
Acide tétrathionique . . . . . . ib.
Acide pentathionique . . . . . . ib.
Hyposulfites 156

Sélénium . . . . . . ib.
COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LES CORPS PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS 157

Combinaisons avec l'hydrogène. 157
Acide sélénhydrique. . . . . *ib.*
Combinaisons du sélénium avec l'oxygène. 158
Combinaisons du sélénium avec le soufre. . . . . *ib.*

Tellure. . . . . *ib.*
GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DES MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES. . . . 159

Composés oxygénés. 160
Composés sulfurés. . . . . *ib.*
Composés séléniés. . . . . *ib.*
Composés telluriés. 161

TROISIÈME FAMILLE. 163

Bore. . . . . *ib.*
COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOIDES MONOATOMIQUES. 165
Chlorure et bromure de bore. . . . . *ib.*
Fluorure de bore. 166
COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOIDES DIATOMIQUES. 167
COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOIDES TÉTRA ET PENTATOMIQUES. . . . 168

QUATRIÈME FAMILLE. 169

Silicium. . . . . *ib.*
COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LES MÉTALLOIDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS. . . 170
Chlorure de silicium. . . . . *ib.*
Bromure de silicium. . . . . *ib.*
Iodure de silicium. . . . . *ib.*
Fluorure de silicium. 171
Hydrogène silicié. . . . . *ib.*
Anhydride silicique. . . . . *ib.*
Sulfure de silicium. 173

Carbone. . . . . *ib.*
Diamant. 174
Graphite. . . . . *ib.*
Coke. 175
Charbon de bois. . . . . *ib.*
Noir animal. 176
Noir de fumée. . . . . *ib.*
Charbon de sucre. 177
Charbons de cornues à gaz. *ib.*
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LES MÉTALLOIDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS. . . *ib.*
Oxyde de carbone. . . . . *ib.*
Anhydride carbonique. 179
Sulfure de carbone. 180

Étain. 181
COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LES MÉTALLOIDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS. . . 183
Protochlorure d'étain. . . . . *ib.*
Perchlorure d'étain. . . . . *ib.*
Bromures d'étain. 184

Iodures d'étain. 184
Fluorures d'étain. . . . . *ib.*
Protoxyde d'étain. . . . . *ib.*
Anhydride stannique. 185
Acide stannique. . . . . *ib.*
Acide métastannique. 186
Sulfure d'étain. 187

Zirconium, titane, thorium. . . . . *ib.*
GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES TÉTRATOMIQUES. . . . . *ib.*

CINQUIÈME FAMILLE. 190

Azote. . . . . *ib.*
COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LES MÉTALLOIDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS. 192
Ammoniaque. . . . . *ib.*
Chlorure, bromure et iodure d'azote. 194
Composés oxygénés de l'azote. 195
Protoxyde d'azote. . . . . *ib.*
Bioxyde d'azote. 196
Anhydride azoteux et azotites. 198
Hypoazotide. 199
Anhydride azotique. 200
Acide azotique. . . . . *ib.*

Phosphore. 203
Modification allotropique du phosphore. 205
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LES MÉTALLOIDES MONOATOMIQUES. 206
Hydrogène phosphoré gazeux. . . . . *ib.*
Hydrogène phosphoré liquide. 208
Phosphure d'hydrogène solide. 209
Chlorures, bromures et iodures de phosphore. . . . . *ib.*
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE. 211
Acide hypophosphoreux. . . . . *ib.*
Acide phosphoreux. 212
Anhydride phosphorique. 213
Acide phosphorique. . . . . *ib.*
Acide phosphorique normal. . . . . *ib.*
Acide pyrophosphorique. . . . . *ib.*
Acide métaphosphorique. 215
Tableau des acides phosphoriques. . . . . *ib.*
Théorie des acides du phosphore. 216
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE. 217

Arsenic. 218
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LES MÉTALLOIDES MONOATOMIQUES. 219
Hydrogène arsénié. . . . . *ib.*
Arséniure d'hydrogène solide. . . . . *ib.*
Combinaisons de l'arsenic avec le chlore, le brome et l'iode. 220
Chlorure d'arsenic. . . . . *ib.*
Bromure d'arsenic. . . . . *ib.*

Iodure d'arsénic 220
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC . . . . ib.
Anhydride arsénieux . . . . ib.
Anhydride arsénique 221
Acide arsénique 222
Acide pyroarsénique . . . . ib.
Acide métaarsénique . . . . ib.
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE . . . . ib.
Antimoine . . . . ib.
COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE 224
COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE . . . . ib.
Chlorure d'antimoine . . . . ib.
Bromure et iodure d'antimoine . . . . ib.
COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE 225
Protoxyde d'antimoine . . . . ib.
Anhydride antimonique 226
Acide antimonique . . . . ib.
Acide métaantimonique . . . . ib.
Oxyde d'antimoine intermédiaire 227
COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE . . . . ib.
Trisulfure d'antimoine . . . . ib.
Pentasulfure d'antimoine . . . . ib.
Kermès 228
Bismuth 229
Uranium 230
Sesquioxyde d'uranium 231
Caractères distinctifs des sels d'uranium 236
GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES PENTATOMIQUES . . . . ib.
APPENDICE AUX MÉTALLOÏDES 238
AIR ATMOSPHÉRIQUE . . . . ib.
Analyse de l'air de Lavoisier . . . . ib.
Analyse de l'air par le phosphore 239
Analyse de l'air par le cuivre et les acides 240
Procédé par l'acide pyrogallique et la potasse . . . . ib.
Procédé eudiométrique . . . . ib.
Procédé de MM. Dumas et Boussingault 241
Preuves que l'air est un mélange et non une combinaison 243

MÉTAUX

CLASSIFICATION 245
Classification de Thénard . . . . ib.
PREMIÈRE SECTION . . . . ib.
Métaux dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule . . ib.
Première classe . . . . ib.
Deuxième classe . . . . ib.
Troisième classe 246

Quatrième classe. 246
Cinquième classe. . . . . *ib.*
Deuxième section. . . . . *ib.*
Métaux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur seule. . . *ib.*
Sixième classe. 247
Septième classe. . . . . *ib.*
Critique de la classification de Thénard. . . . . *ib.*
Classification rationnelle. 248
Première classe. . . . . *ib.*
Deuxième classe. . . . . *ib.*
Troisième classe. . . . . *ib.*
Quatrième classe. . . . . *ib.*
Cinquième classe. . . . . *ib.*
Sixième classe. . . . . *ib.*
Discussion de la classification adoptée. 249
PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX. 250
Alliages. 252
PREMIÈRE FAMILLE. 253
Potassium. . . . . *ib.*
Combinaisons du potassium avec les métalloides monoatomiques. 254
Chlorure de potassium. . . . . *ib.*
Iodure de potassium. . . . . *ib.*
Bromure de potassium. 255
Composés du potassium avec les métalloides polyatomiques. . . . . . . *ib.*
Protoxyde de potassium. 256
Hydrate de potassium (potasse caustique). . . . . *ib.*
Carbonate neutre de potasse. 258
Bicarbonate de potasse. 259
Azotate de potasse. . . . . *ib.*
Chlorate de potasse. 261
Hypochlorite de potasse. 262
Sulfate neutre de potasse. 263
Bisulfate de potasse. . . . . *ib.*
Monosulfure de potassium. 264
Caractères des sels potassiques. *ib.*
Sodium. 265
Chlorure de sodium. 266
Sulfate neutre de sodium. 270
Bisulfate de sodium. 271
Carbonate neutre de sodium. . . . . *ib.*
Bicarbonate de soude 273
Sesquicarbonate de soude. . . . . *ib.*
Hydrate de soude. . . . . *ib.*
Azotate de soude. . . . . *ib.*
Borate de soude. 274
Hyposulfite de soude. 276
Hypochlorite de soude. . . . . *ib.*
Caractères des sels sodiques. 277

Lithium, rubidium, césium 277
Argent 278
Combinaisons de l'argent avec les métalloïdes monoatomiques 280
Chlorure d'argent . . . . ib.
Bromure d'argent 282
Iodure d'argent . . . . ib.
Combinaisons de l'argent avec les métalloïdes diatomiques . . . . ib.
Sulfure d'argent . . . . ib.
Protoxyde d'argent 283
Azotate d'argent 284
Caractères des sels d'argent 285

APPENDICE AUX MÉTAUX MONOATOMIQUES . . . 286

Combinaisons ammoniacales . . . . ib.
Monosulfure et sulfhydrate d'ammonium . . . . ib.
Chlorure d'ammonium 287
Sulfate d'ammonium 288
Carbonates d'ammonium . . . . ib.
Azotate d'ammonium 289
Caractère des sels ammoniacaux 290
GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX MONOATOMIQUES . . . . ib.

DEUXIÈME FAMILLE 291

Calcium . . . . ib.
Chlorure de calcium 293
Carbonate de chaux . . . . ib.
Oxyde de calcium (*chaux*) 294
Phosphate de chaux 295
Phosphate neutre 293
Phosphate acide . . . . ib.
Phosphate biacide . . . . ib.
Sulfate de chaux 297
Caractères distinctifs des sels de chaux . . . . ib.

Strontium, barium 298
Caractères distinctifs des sels de strontium et de barium 299

Magnésium 300
Chlorure de magnésium 301
Oxyde de magnésium 302
Hydrate de magnésium . . . . ib.
Sulfate de magnésium 303
Carbonates de magnésie . . . . ib.
Réactions des sels magnésiens 304

Zinc 305
Combinaisons du zinc avec les métalloïdes monoatomiques 306
Chlorure de zinc . . . . ib.
Bromure de zinc 307
Iodure de zinc . . . . ib.

Combinaisons du zinc avec les métalloides diatomiques. 308
Protoxyde de zinc . . . . ib.
Hydrate de zinc.. . . . . ib.
Sulfate de zinc. 309
Bioxyde de zinc.. 310
Sulfure de zinc.. . . . . ib.
Carbonate de zinc. . . . . ib.
Réactions des sels de zinc.. ib.

Cadmium.. 311

Cuivre. 312
Composés cuivriques. 316
Bichlorure de cuivre. . . . . ib.
Protosulfure de cuivre.. . . . . ib.
Protoxyde de cuivre. 317
Hydrate cuivrique. . . . . ib.
Sulfate de cuivre au maximum.. . . . . ib.
Azotate de cuivre.. 319
Carbonates de cuivre. . . . . ib.
Composés cuivreux. . . . . ib.
Protochlorure de cuivre.. . . . . ib.
Sous-sulfure de cuivre.. 320
Sous-oxyde de cuivre. 321
Caractères distinctifs des sels de cuivre.. . . . . ib.

Mercure 322
Composés au maximum (composés mercuriques).. 324
Chlorure mercurique.. . . . . ib.
Bromure mercurique. 326
Biiodure de mercure. . . . . ib.
Protosulfure de mercure. 327
Protoxyde de mercure. 328
Azotate mercurique.. 329
Sulfate mercurique. . . . . ib.
Composés mercureux. 330
Protochlorure de mercure (calomel, calomelas, etc.).. . . . . ib.
Protobromure de mercure. 331
Proto-iodure de mercure.. . . . . ib.
Sous-sulfure de mercure.. 332
Sous-oxyde de mercure.. . . . . ib.
Azotate mercureux. 333
Sulfate de mercure au minimum. . . . . ib.
Réactions analytiques des sels mercuriels. . . . . ib.
GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DES MÉTAUX DIATOMIQUES. 334

TROISIÈME FAMILLE. 336

Or. . . . . ib.
Perchlorure d'or. 338
Perbromure d'or. 339

1° *Action de la chaleur.* 401
2° *Action de la lumière.* . . . . ib.
3° *Action de l'électricité.* . . . . ib.
4° *Action de l'oxygène.* . . . . ib.
5° *Action de l'hydrogène.* . . . . ib.
6° *Action du carbone.* 402
7° *Action du chlore.* . . . . ib.
8° *Action du soufre.* 403
9° *Action du phosphore.* 404
10° *Action des métaux.* . . . . ib.
11° *Action de l'eau.* . . . . ib.
12° *Action des bases.* 405
13° *Action des acides.* . . . . ib.
AZOTATES. . . . . ib.
AZOTITES. 406
PHOSPHATES. . . . . ib.
PHOSPHITES. . . . . ib.
HYPOPHOSPHITES. 407
ARSÉNIATES. . . . . ib.
ARSÉNITES. . . . . ib.
SULFATES. 408
SULFITES. . . . . ib.
HYPOSULFATES (DITHIONATES). 409
HYPOSULFITES. . . . . ib.
CHLORATES. . . . . ib.
PERCHLORATES. . . . . ib.
HYPOCHLORITES. 410
CHLORITES. . . . . ib.
BORATES. . . . . ib.
CARBONATES. . . . . ib.
SILICATES. . . . . ib.
CHROMATES. 411
Généralités sur les sulfures. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Classification. 412
Action des réactifs. 414
1° *Action du soufre.* . . . . ib.
2° *Action de l'hydrogène.* . . . . ib.
3° *Action du carbone.* 415
4° *Action du chlore.* . . . . ib.
5° *Action de l'oxygène.* 416
6° *Action des métaux.* 417
7° *Action de l'eau.* . . . . ib.
8° *Action de l'acide sulfhydrique.* . . . . ib.
9° *Action des anhydrosulfides acides.* . . . . ib.
10° *Action des anhydrosulfides basiques.* . . . . ib.
PARALLÈLE ENTRE LES SULFURES ET LES OXYDES. . . . . 418 et 419
Généralités sur les chlorures. 419

Préparation. 419
Classification. 420
Caractères distinctifs des chlorures. 421

Généralités sur les bromures, les iodures et les fluorures. *ib.*
Bromures. 422
Iodures. . . . . *ib.*
Fluorures. 423

APPENDICE. 424
HYPOTHÈSE DE PROUT. . . . . *ib.*

1° *Action de la chaleur* 401
2° *Action de la lumière* . . . . . ib.
3° *Action de l'électricité* . . . . . ib.
4° *Action de l'oxygène* . . . . . ib.
5° *Action de l'hydrogène* . . . . . ib.
6° *Action du carbone* 402
7° *Action du chlore* . . . . . ib.
8° *Action du soufre* 403
9° *Action du phosphore* 404
10° *Action des métaux* . . . . . ib.
11° *Action de l'eau* . . . . . ib.
12° *Action des bases* 405
13° *Action des acides* . . . . . ib.
Azotates . . . . . ib.
Azotites 406
Phosphates . . . . . ib.
Phosphites . . . . . ib.
Hypophosphites 407
Arséniates . . . . . ib.
Arsénites . . . . . ib.
Sulfates 408
Sulfites . . . . . ib.
Hyposulfates (dithionates) 409
Hyposulfites . . . . . ib.
Chlorates . . . . . ib.
Perchlorates . . . . . ib.
Hypochlorites 410
Chlorites . . . . . ib.
Borates . . . . . ib.
Carbonates . . . . . ib.
Silicates . . . . . ib.
Chromates 411
Généralités sur les sulfures . . . . . ib.
Préparation . . . . . ib.
Classification 412
Action des réactifs 414
1° *Action du soufre* . . . . . ib.
2° *Action de l'hydrogène* . . . . . ib.
3° *Action du carbone* 415
4° *Action du chlore* . . . . . ib.
5° *Action de l'oxygène* 416
6° *Action des métaux* 417
7° *Action de l'eau* . . . . . ib.
8° *Action de l'acide sulfhydrique* . . . . . ib.
9° *Action des anhydrosulfides acides* . . . . . ib.
10° *Action des anhydrosulfides basiques* . . . . . ib.
Parallèle entre les sulfures et les oxydes . . . . . 418 et 419
Généralités sur les chlorures 419

Préparation.. 419
Classification. 420
Caractères distinctifs des chlorures. 421

Généralités sur les bromures, les iodures et les fluorures. *ib.*
BROMURES. 422
IODURES. . . . . *ib.*
FLUORURES. 423

APPENDICE. 424
HYPOTHÈSE DE PROUT. . . . . *ib.*

ERRATUM

Page 128, ligne 5, au lieu de Cl^2O^5, *lisez :* Cl^2O.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.





